Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Library
of the
University of Wisconsin

Digitized by Google

12-B-6

Digitized by Google

Digitized by Google

Jahrbuch der Elektrochemie

und

angewandten physikalischen Chemie.

Begründet und bis 1901 herausgegeben von

Prof. Dr. W. Nernst und **Prof. Dr. W. Borchers.**

Berichte

über die

Fortschritte des Jahres 1909.

Unter Mitwirkung der Herren Geh. Hofrat Prof. Dr. K. Elbs-Gießen, Dr. V. Ehrlich-Wien, Privatdozent Dr. G. Grube-Dresden, Dr. W. Herrmann-Nürnberg, Direktor J. Heß-Wien, Prof. Dr. R. Kremann-Graz, Dr. K. Kurz-Bremen, Prof. Dr. Lottermoser-Dresden, Ing. Fr. Petz-Nürnberg, Dr. H. Pick-Halensee, Privatdozent Dr. Ruß-Wien, Dr. M. Spitzer-Bozel

herausgegeben

von

Prof. Dr. **Julius Meyer,**
Privatdozent an der Universität Breslau.

XVI. Jahrgang.
I. Hälfte (Bogen 1—33).

Halle a. d. S.
Verlag von Wilhelm Knapp
1914.

Digitized by Google

Digitized by Google

245988
JUN -9 1921
S
.J19
16
1

Vorrede.

Der vorliegende Band des Jahrbuches zeigt ebenso wie die vorhergehenden, daß das Interesse der Forscher in steigendem Maße der Kolloidchemie und der Photochemie zugewendet ist. Die Anzahl der kolloidchemischen Veröffentlichungen ist erstaunlich gewachsen, vielleicht nicht immer ganz im Einklang mit der Bedeutung ihres Inhaltes. Das Kapitel „Kolloide", das dieses Mal einen recht erheblichen Platz einnimmt, wird, um ein weiteres Anschwellen des Jahrbuches zu verhindern, daher in Zukunft etwas wählerischer behandelt werden, ohne daß dadurch aber seiner großen Bedeutung Abbruch getan werden soll. Auch in anderen Abschnitten hat sich eine strengere Sichtung des Materials als Notwendigkeit ergeben, so z. B. bei der Elektronentheorie und bei der Radioaktivität. Hier sind eine sehr große Anzahl von Untersuchungen erschienen, die nur den reinen Physiker interessieren und daher hier entbehrt werden können. Alle Arbeiten aber, die den Chemiker und den physikalischen Chemiker auch nur entfernt berühren dürften, sind aufgenommen worden.

Mit großem Bedauern verzeichnet der Herausgeber den unverhofften Tod eines geschätzten Mitarbeiters, des Herrn Dr. Alexander Wacker-Schachen. Durch den unermüdlichen Fleiß, den er bei der Bearbeitung einiger sehr wichtiger technischer Kapitel trotz seiner anstrengenden beruflichen Tätigkeit zeigte, hat er es ermöglicht, die Jahrgänge 1906 und 1907 endlich fertigzustellen. Durch Heranziehung weiterer geeigneter technischer Kräfte, wie die Herren W. Herrmann-Nürnberg, V. Ehrlich und Fr. Ruß-Wien, sowie Fr. Petz-Nürnberg, hat er dann auch das schnellere Erscheinen des Jahrbuches sichergestellt.

Der Herausgeber glaubt nun über den Berg zu sein und auch vom Jahre 1913 ab das Jahrbuch wieder regelmäßig erscheinen lassen zu können.

Breslau, im April 1914.

Julius Meyer.

Digitized by Google

Digitized by Google

I.

Wissenschaftlicher Teil.

Digitized by Google

Digitized by Google

I. Allgemeines.

Naturkonstanten.

Die Frage nach der Erhaltung der Masse bei chem. Umsetzungen und nach den hierbei möglicherweise auftretenden Fehlerquellen ist im Berichtsjahre 1909 wiederholt und lebhaft erörtert worden. H. Landolt hat seine Unterss. über dieses grundlegende Problem zusammengefaßt und als erstes Heft der Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft erscheinen lassen.[1] Die Ergebnisse dieser ausgezeichnet durchgeführten Messungen sind bekannt[2] und sprechen für die Erhaltung der Masse bei chem. Umsetzungen. Die gelegentlichen minimalen Gewichtsverminderungen, denen aber ebenso minimale Gewichtsvermehrungen gegenüberstehen, möchte C. Zenghelis[3] durch die etwas kühne Annahme erklären, daß viele Gase und Dämpfe fester Stoffe selbst bei gewöhnlicher Temp. in geringem Maße durch dünnes Glas hindurchgehen. Zur Unterstützung seiner etwas wagehalsigen Ansicht hat er unter eine gut schließende Glasglocke ein Silberblättchen und eine zweite Glasglocke mit SnS_2, $NaNO_3$, J usw. gebracht und Verfärbungen des Ag bemerkt. Diese mehr als mangelhaften Versuche haben andere Forscher zu Nachprüfungen veranlaßt, die, wie zu erwarten war, bei exaktem Arbeiten auch zu anderen Ergebnissen führten.[4] Bis jetzt ist noch kein Stoff aufgefunden worden, dessen Dämpfe bei Zimmertemp. durch Glas hindurchdiffundieren.

Zu den Waldschen Betrachtungen über die stöchiometrischen Gesetze und über die Notwendigkeit der Atomhypothese[5] bringt O. de Vries[6] einen Aufsatz, in dem er sich mit der Waldschen Auffassung einverstanden erklärt, „die fundamentalste Tatsache der

1) Abhandl. d. Deutsch. Bunsen-Gesellsch. Nr. 1. Verlag von W. Knapp, Halle.

2) Jahrb. Elch. **15**. 3 (1908).

3) Z. physik. Chem. **65**. 341.

4) H. Landolt, Z. physik. Chem. **68**. 169; A. Stock, Berl. Ber. **42**. 1800; B. Tollens, Berl. Ber. **42**. 2013.

5) Jahrb. Elch. **15**. 4 (1908).

6) Chemikerz. **33**. 147.

Digitized by Google

Chemie besteht darin, daß sie der Mathematik für derartige Grundprobleme entbehren kann".[1]

Auch W. Ostwald[2] bringt einen überaus klar geschriebenen Beitrag zu dieser Frage. Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse J. B. Richters zeigt er, daß die Atomtheorie allein nicht hinreicht, um die stöchiometrischen Gesetze zu ergeben. Es gehört dazu noch ein experimenteller Gedanke, den erst Dalton anzuwenden verstand, nämlich daß die Atome eines Stoffes identisch sind, oder erfahrungsgemäß ausgedrückt, daß ein jeder reine Stoff bei allen seinen Umwandlungen ohne andersartigen Rest in seine neuen Formen übergeht. Anderseits geht aber aus den J. B. Richterschen Erkenntnissen hervor, daß die Atomtheorie nicht nötig ist, um die stöchiometrischen Gesetze zu ergeben.

Über die Beziehung der unüberschreitbaren Linie im Dreistoffsystem zum Gesetze der Verb-gewichte stellt R. Ruer[3] hübsche Betrachtungen an.

Atomgewichte. Der internationale Ausschuß hat folgende Atomgewichtstabelle für das Jahr 1909 herausgegeben (s. S. 5).

Auf die große Bedeutung der physik. Chemie bei der Ausführung von Atomgewichtsbestimmungen weist Ph. A. Guye[4] hin.

Den experimentellen Bestimmungen der Atomgewichte auf gravimetrischem Wege ist seit einer Reihe von Jahren ein Kritiker in G. D. Hinrichs[5] erstanden, über dessen Korrekturen wir aber hinweggehen können. Auf ähnlichem Wege wie Hinrichs, nämlich ohne eigene experimentelle Begründung nur durch Anbringung von Korrektionen, sucht auch L. Dubreuil[6] in einer größeren Anzahl von Arbeiten die wahren Atomgewichte zu bestimmen. Er berechnet vor allem die Stasschen Ergebnisse. Die Dubreuilschen Werte kommen trotz ihrer vier Dezimalen ebensowenig wie die Hinrichsschen Zahlen für die Atomgewichtstabellen in irgendeiner Weise in Betracht.

Gasdichten. Die Bestimmung der Atomgewichte auf physik.-chem. Wege, nämlich durch Festlegung der Dichten der Gase, ist auch

---

1) Chemikerz. **32** 1249 (1908).

2) Z. physik. Chem. **69**. 506.

3) Ib. **68**. 1.

4) Ib **69**. 315.

5) C. r. **148**. 1760; **149**. 124, 1074; Mon. scien. [4] **23**. 5, 105, 731.

6) Bull. soc. chim. [4] **5**. 260, 313, 341, 348, 604, 610, 660, 708, 715, 852, 860, 1049, 1053, 1055.

Digitized by Google

Internationale Atomgewichte.

Ag	Silber	107,88	He	Helium . . .	4,0	Rh	Rhodium . . .	102,9
Al	Aluminium .	27,1	Hg	Quecksilber .	200,0	Ru	Ruthenium .	101,7
Ar	Argon	39,9	In	Indium	114,8	S	Schwefel . .	32,07
As	Arsen	75,0	Ir	Iridium . . .	193,1	Sb	Antimon . . .	120,2
Au	Gold	197,2	J	Jod	126,92	Sc	Scandium . .	44,1
B	Bor	11,0	K	Kalium . . .	39,10	Se	Selen	79,2
Ba	Barium . . .	137,37	Kr	Krypton . . .	81,8	Si	Silicium . . .	28,3
Be	Beryllium . .	9,1	La	Lanthan . . .	139,0	Sm	Samarium . .	150,4
Bi	Wismut . . .	208,0	Li	Lithium . . .	7,00	Sn	Zinn	119,0
Br	Brom	79,92	Lu	Lutetium . .	174	Sr	Strontium . .	87,62
C	Kohlenstoff .	12,00	Mg	Magnesium .	24,32	Ta	Tantal	181,0
Ca	Calcium . . .	40,09	Mn	Mangan . . .	54,93	Tb	Terbium . . .	159,2
Cd	Cadmium . .	112,40	Mo	Molybdän . .	96,0	Te	Tellur	127,5
Ce	Cerium . . .	140,25	N	Stickstoff . .	14,01	Th	Thorium . . .	232,42
Cl	Chlor	35,46	Na	Natrium . . .	23,00	Ti	Titan	48,1
Co	Kobalt	58,97	Nb	Niob	93,5	Tl	Thallium . . .	204,0
Cr	Chrom	52,1	Nd	Neodym . . .	144,3	Tu	Thulium . . .	168,5
Cs	Caesium . . .	132,81	Ne	Neon	20	U	Uran	238,5
Cu	Kupfer	63,57	Ni	Nickel	58,68	V	Vanadium . .	51,2
Dy	Dysprosium .	162,5	O	Sauerstoff . .	16,00	W	Wolfram . . .	184,0
Er	Erbium . . .	167,4	Os	Osmium . . .	190,9	X	Xenon	128
Eu	Europium . .	152,0	P	Phosphor . .	31,0	Y	Yttrium . . .	89,0
F	Fluor	19,0	Pb	Blei	207,10	Yb	Ytterbium (Neoytterbium)	172
Fe	Eisen	55,85	Pd	Palladium . .	106,7			
Ga	Gallium . . .	69,9	Pr	Praseodym .	140,6	Zn	Zink	65,37
Gd	Gadolinium .	157,3	Pt	Platin	195,0	Zr	Zirkonium . .	90,6
Ge	Germanium .	72,5	Ra	Radium . . .	226,4			
H	Wasserstoff .	1,008	Rb	Rubidium . .	85,45			

in diesem Berichtsjahre eifrig gefördert worden. Die Technik dieses Verfahrens hat Ph. A. Guye[1] in einem recht klaren und belehrenden Vortrage dargelegt. In der im vorhergehenden Berichtsjahre gegebenen Tabelle[2] hat sich nichts Wesentliches geändert. Auf eine Reihe von Veröffentlichungen Guyes sei daher nur hingewiesen.[3]

Zu erwähnen ist eine Neubestimmung der Dichte des HCl aus der Guyeschen Schule mit anschließender Atomgewichtsberechnung des Cl von O. Scheuer.[4] Aus sieben Versuchsreihen nach der Ballonmethode ergab sich für das Gewicht des Liters Chlorwasser-

1) Z. anorg. Chem. **64**. 1.

2) Jahrb. Elch. **15**. 7 (1908).

3) J. chim.-phys. **6**. 769; **7**. 215; Mem. Genève **35**. 547; Arch. Scient. Genève [4] **27**. 557; Bull. soc. chim. [4] **5**. 339; C. r. **149**. 593, 1122.

4) Z. physik. Chem. **68**. 575; C. r. **149**. 599.

Digitized by Google

stoff bei 0°, 760 mm unter der Breite 45° in einer Höhe von 0 m der Wert $L = 1{,}6394$. Daraus berechnet sich Cl = 35,45.

Zu ihrer bereits früher[1] erwähnten Unters. über denselben Gegenstand bringen Gray und Burt[2] jetzt eine experimentelle Berichtigung, nach der L_{HCl} nicht mehr 1,63885, sondern 1,63915 ist.

Die Dichte des Phosphorwasserstoffs bestimmt G. Ter Gazarian[3] zu 1,5293, woraus sich das Mol-gewicht 33,930 und das Atomgewicht des Phosphors zu 30,906 ergibt.

Das Gewicht eines Normalliters Äthan ist nach G. Baume und F. L. Perrot[4] gleich 1,3562.

Die Dichten des Kohlendioxyds zwischen 10° und 30° und bei Drucken zwischen 720 und 770 mm hat S. W. Parr[5] auf Grund des Guyeschen Wertes des Normalliters $L_{CO_2} = 1{,}9768$ berechnet. Die Zahlen der älteren Tabellen sind nach den Erörterungen Parrs bis zu 3,5 % falsch.

Für die Kompressibilität einiger Gase zwischen 0 und 3 Atmm. hat A. Leduc[6] neue Formeln aufgestellt. Er setzt die Abweichung der Gase vom Boyle-Mariotteschen Gesetz gleich

$$E' = 1 - \frac{p \cdot v}{p_0 \cdot v_0} = m p + n p^2$$

und führt diese Gleichung im besonderen für solche Gase weiter aus, die dem Gesetz der korrespondierenden Zustände gehorchen, d. h. die in korrespondierenden Abständen vom kritischen Punkte dasselbe Mol-vol. haben. Mit Hilfe von Formeln für die Kompressibilität kann Leduc[7] dann aus dem Mol-gewicht eines Gases dessen Dichte und umgekehrt berechnen und er gelangt schließlich zu dem Atomgewicht, wie am C gezeigt wird.[8]

A. Leduc[9] berechnet dann für eine Reihe von Gasen die Ausdehnungskoefff. α und die Druckkoefff. β (s. S. 7). α und β sind die mittleren Werte zwischen 0° und 100°, während sich α_0 und β_0 auf 0° beziehen.

---

1) Jahrb. Elch. **15**. 7 (1908).
2) J. Chem. Soc. **96**. 1633; Proc. Chem. Soc. **24**. 215.
3) C. r. **148**. 1397.
4) J. chim.-phys. **7**. 369.
5) J. Am. Chem. Soc. **31**. 237.
6) C. r. **148**. 407.
7) Ib. **148**. 548.
8) Ib. **148**. 832.
9) Ib. **148**. 1173.

Digitized by Google

Gas	$\alpha \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^6$	$\alpha_0 \cdot 10^6$	$\beta_0 \cdot 10^6$
H_2	3662	3664	3662	3664
N_2	3671	3672	3673	3672
CO	3671	3672	3675	3673
O_2	3673	3673	3676	3673
NO	3675	3674	3678	3674
CH_4	3681	3679	3687	3681
C_2H_4	3735	3722	3767	3737
CO_2	3724	3713	3750	3725
C_2H_6	3775	3730	3723	3777
N_2O	3732	3719	3761	3733
C_2H_2	3737	3724	3771	3740
HCl	3735	3722	3766	3736
$(CN)_2$	3870	3830	3960	3871
CH_3Cl	3894	3851	3994	3894
Cl_2	3828	3898	3900	3831
CH_3NH_2 . . .	3898	3855	4000	3900
SO_2	3885	3844	3980	3889
$(CH_3)_3N$ . . .	4122	4038	4304	4094
$NH(CH_3)_2$ . . .	3994	3940	4134	3988
NH_3	3797	3773	3857	3801

Vorschläge des A. E. F. — IV. Temperaturbezeichnungen.[1] 1. Wo immer angängig, namentlich in Formeln, soll die absolute Temp., die mit T zu bezeichnen ist, benutzt werden. 2. Für alle praktischen und viele wissenschaftlichen Zwecke, bei denen an der gewöhnlichen Celsiusskala festgehalten wird, soll empfohlen werden, lateinisch t zu verwenden, sofern eine Verwechslung mit dem Zeitzeichen t ausgeschlossen ist. Wenn gleichzeitig Celsiustempp. und Zeiten vorkommen, so soll für das Temp-zeichen das griechische ϑ verwendet werden.

V. Wechselstromgrößen.[2] Durch Messung seien gefunden: J der (effektive) Strom in einem Leiter, E die (effektive) Spannung zwischen den Enden des Leiters, L die in den Leiter verbrauchte (mittlere) Leistung. Dann wird genannt: 1. $S = \frac{E}{J}$ Scheinwid., 2. $R = \frac{L}{J^2}$ Leistungswid., 3. $B = \sqrt{S^2 - R^2}$ Querwid., 4. $J_R = \frac{L}{E}$ Leistungsstrom, $J_B = \sqrt{J^2 - J_R{}^2}$ Querstrom, 5. $E_R = \frac{L}{J}$ Leistungsspannung, $E_B = \sqrt{E^2 - E_R{}^2}$ Querspannung, 6. $c_\varphi = \frac{L}{E \cdot J}$ Leistungsfaktor.

1) Z. f. Elektroch. **15**. 50. 2) Ib. **15**. 757.

Digitized by Google

VI. Formelzeichen des A. E. F. Diese Liste stimmt mit derjenigen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft überein, abgesehen von verschiedenen nicht aufgenommenen Größen. Eine Wiedergabe kann daher unterbleiben.

Es sei an dieser Stelle auf die erheblichen Schwierigkeiten hingewiesen, die A. Rosenheim und J. Koppel bei der Registrierung anorg. Stoffe gefunden haben[1] und die sich auch dort trotz der gewählten Anordnung nicht völlig haben beseitigen lassen[2], ebenso auf einen Versuch R. Abeggs[3] zur Systematik der Oxyde, Sauerstoffsäuren und ihrer Salze, in dem diese letzteren als Doppeloxyde betrachtet werden. Dieser Versuch stellt eine Erweiterung der Anschauungen von Berzelius und Blomstrand in neuzeitlichem Gewande dar.

Periodisches System.

Den zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den Atomgewichten geht F. H. Loring[4] in wenig exakter Weise nach. Da Be und N nicht in sein System hineinpassen, werden sie kurzerhand als zusammengesetzt betrachtet, und zwar soll N aus He, einem hypothetischen Element Nitron (Nt = 9,75) und einem Satelliten (St = 0,27) aufgebaut sein!

Ganz erstaunliche Rechenkunststücke haben sich J. Delauney und M. Garnier[5] geleistet, die als Basis der Atomgewichte $H = 12^2 = 144$ setzen. Ein Teil der Atomgewichte der Elemente wird dann durch 7^3 dividiert, ein anderer durch 14^3, durch 21^3 und 28^3. Nach Fortlassung einiger unbequemer Elemente treten dann gewisse Regelmäßigkeiten auf. Die Vff. schließen, daß das Atomgewicht eines Elementes aus zwei Zahlen besteht, aus einer „toten", die ohne Einfluß auf die chem. Eigenschaften des Elementes ist, und aus einer „lebenden", von der die Eigenschaften abhängen.

Atomtheorie. — Die neuesten Fortschritte der Atomistik bespricht Rutherford[6] in einem trefflichen Vortrage, während R. Ehren-

---

1) Generalregister der Z. anorg. Chem., Bd. 1 bis 50; Chemikerz. **33**. 101, 110.

2) Vgl. dazu E. Jordis, Chemikerz. **33**. 162, 472; A. Stock, Chemikerz. **33**. 205; Hallerbach, Chemikerz. **33**. 306; Rosenheim-Koppel, Chemikerz. **33**. 325, 525.

3) Z. physik. Chem. **69**. 1.

4) Chem. N. **99**. 148, 241; **100**. 37, 281.

5) Mon. scient. [4] **23**. I, 27.

6) Physik. Z. **10**. 762; Naturw. Rundschau **24**. 281.

Digitized by Google

feld[1] die experimentellen Stützen der atomistischen Auffassung erörtert. Recht genußreich ist eine zusammenfassende Abhandlung von J. Perrin[2] „Wie wäge ich ein Atom?“ zu lesen.

Eine recht originelle Methode zur Schätzung der Atomgröße rührt von H. St. Hatfield[3] her. Er elektrolysiert in einem Lippmannschen Kapillarelektrometer, in dem die beiden Quecksilbermassen auf demselben Niveau stehen, Merkurosalzlsg. Leitet man nun 96540 Coulomb durch die Zelle mit dem Kapillarquecksilber als Kathode, so werden 200 g Hg um h cm gehoben, wenn h die Kapillarhöhe des Hg ist. Dazu wird eine Arbeit von $200 \cdot h \cdot q \cdot 10^{-7}$ Joule verbraucht. Das freie Quecksilber muß dann dem Kapillarquecksilber um $E = \frac{200 \cdot h \cdot q \cdot 10^{-7}}{96540}$ Volt pos. sein. Ist nun r der Radius der Hg-Kuppe, ϱ die Dichte und α die Grenzflächenspannung des Hg, so ist $h = \frac{2\alpha}{r \cdot q \cdot \varrho}$ und $E = \frac{0{,}98 \cdot 10^{-6}}{r}$ Volt. Diese Gleichung ergibt den Potentialunterschied zwischen einem Hg-Kügelchen vom Radius r und einer glatten Oberfläche in derselben Lsg. Lassen wir r immer kleiner werden, so nimmt das Kügelchen das Potential der Lsg. 0,5 Volt gegen die freie Hg-Masse an. Dann ist also $r = 1{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm die „obere Grenze für die Atomgröße“.

Mit der Frage nach einer auch den neueren Tatsachen standhaltenden Definition des Begriffes Atom usw. hat sich W. Kurbatow[4] weiter beschäftigt. Ein Atom ist nach ihm ein Objekt, das bei weiterer Teilung durch äußere Kräfte Objekte anderer Ordnung liefert. Die anderen Definitionen sind auch nicht inhaltreicher.

Die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen suchen einige Chemiker durch die Annahme zu erklären, daß die Atome aus leichteren Bestandteilen aufgebaut sind. J. Moir[5] nimmt ein Unterelement vom Atomgewichte $\mu = 1\frac{1}{2}$ an, wonach $H = 1 + \mu = 1{,}0078$ wird. C. J. T. Hanssen[6] benutzt das Pantogen $\pi = 1\frac{1}{28}$ so daß $H = 1 + \pi = 1{,}00781$ wird.

Ein mehr als spekulativer Gedanke von P. Palladino[7], der alles aus Kugeln aufbaut und die Atomgewichte und das periodische

1) Z. angew. Chem. **22**. 1346.
2) Z. f. Elektroch. **15**. 269.
3) Ib. **15**. 389.
4) J. Russ. Physik.-Chem. Ges. **41**. 304; vgl. Jahrb. Elch. **15**. 13 (1908).
5) J. Chem. Soc. **95**. 1752.
6) Chem. N. **99**. 229.
7) Giorn. Farm. Chim. **58**. 6.

Digitized by Google

System damit in Beziehung bringt, sei nur erwähnt. Auch für die Betrachtung A. Ch. G. Egertons[1] über die Abweichung der Atomgewichte der leichteren Elemente von ganzen Zahlen ist ein Hinweis mehr als genügend.

Recht eigentümlich ist die Weise, wie sich D. J. Rankin[2] die Atome vorstellt. Er betrachtet sie als Kugeln, die einen Kern von statischer Energie enthalten, der von einer elastischen und durchdringbaren Zone von potentieller Energie umgeben ist.[3]

Einen recht klaren Vortrag über die Konstitution des Atoms, im besonderen des Thomsonschen Atommodells, hat M. Born[4] gehalten, in dem er die merkwürdige Übereinstimmung der R. Abeggschen Valenztheorie mit den Eigenschaften dieses Modells als Zufall hinstellt.

Mit dem Einfluß der Massenverteilung im Molekül auf die Größe der Mol-kräfte haben sich E. und M. Bose[5] beschäftigt. Diesen Mol-kräften zwischen den Molekülen trägt das Glied $\frac{a}{r^2}$ in der van der Waalsschen Gleichung Rechnung. Es war also zu untersuchen, in welcher Weise a von der Verteilung der Massen der Atome im Molekül abhängt. Da a mit der kritischen Temp. ϑ_0 durch die Beziehung $\vartheta_0 = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b} \cdot \frac{1}{R}$ in Beziehung steht und anderseits die Siedetemp. angenähert der kritischen Temp. proportional ist, so ist zu hoffen, daß man aus der Massenverteilung im Molekül einen Einblick in die Siedepunktregelmäßigkeiten erhalten kann.

Ein Vergleich der a-Werte nichtisomerer Verbb. mit nahe gleichem Mol-gewicht zeigt, daß a um so größer ist, je weiter im Raume die Massen verteilt sind. Bemerkenswert ist, daß die a-Werte assoziierter Stoffe auffallend hoch sind.

Die Anziehungskräfte zwischen Molekülen, die nach W. Sutherland der vierten Potenz ihrer Entfernung proportional sind, sucht Sutherland[6] jetzt durch Annahme elektrischer Kräfte zu erklären.

J. E. Mills hat sein Gesetz der mol. Attraktion[7] an neuem Versuchsmaterial weiter zu bestätigen versucht.[8]

---

1) J. Chem. Soc. **95**. 238.

2) Chem. N. **99**. 59, 195; vgl. auch J. C. Thomlinson, Chem. N. **99**. 34, 290.

3) Jahrb. Elch. **15**. 20 (1908).

4) Physik. Z. **10**. 1031.

5) Z. physik. Chem. **69**. 52.

6) Phil. Mag. [6] **17**. 657.

7) Jahrb. Elch. **14**. 29 (1907).

8) J. Physic. Chem. **13**. 512.

Digitized by Google

Im Anschluß an Unterss. von W. H. Bragg über den Geschwverlust von α-Strahlen in Metallen und Gasen, die auf eine Beziehung zwischen dem Vol. und der Masse der Atome hindeuten, hat J. Traube[1] an einer recht großen Anzahl von Verbb. die Beziehung $v_0 = 2{,}6\,\Sigma\sqrt{A}$ nachgewiesen, d. h. in erster Annäherung ist das Vol. der Atome beim absoluten Nullpunkte proportional der Summe der Quadratwurzeln der Atomgewichte.

G. Le Bas stellt seine neue Theorie des Mol-vol.[2] noch einmal dar[3], gegen die übrigens J. Traube[4] einige nicht unberechtigte kritische Einwände macht.

Es sei zum Schluß erwähnt, daß S. Wojnicz-Sianozenski[5] das Massenwirkungsgesetz als eine logische Folge der Mol-theorie hinzustellen sucht.

Valenzlehre. — W. Biltz hat seine Betrachtungen über die Temp-abhängigkeit der Valenz in heterogenen Systemen[6] noch erweitert[7] und erörtert neben den Oxyden nun auch noch die Ammoniakate und die Salzhydrate. Die Valenzisobaren steigen unabhängig von der absoluten Größe der Wertigkeit und unabhängig von deren Zunahme von den Valenzschnittpunkten aus um so stärker an, je niedriger die Temp. ist. Die Tangenten der Neigungswinkel wachsen mit sinkender Temp. zuerst langsam, später schneller; die gegenseitige Abhängigkeit beider läßt sich für jeden der drei Verb-typen (Oxyde, Ammoniakate, Salzhydrate) in einer kontinuierlichen Kurve darstellen.

Den Mechanismus der Addition an konjugierte Doppelbindungen in Kohlenstoffverbb. erörtert in anschaulicher Weise F. W. Hinrichsen.[8] Wenn die Bestandteile der anzulagernden Verb. elch. versch. sind, wie z. B. im HCN, so werden sie infolge ihrer gegenseittigen Anziehung sich an derselben Doppelbindung anlagern:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C(CO_2CH_3)_2 + HCN = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot C(CO_2CH_3)_2.$$

Sind die Bestandteile aber elch. gleich, so kann ihre gegenseitige Abstoßung durch die in der addierenden Verb. unterstützt werden,

1) Physik. Z. **10**. 667.
2) Jahrb. Elch. **15**. 20 (1908).
3) Chem. N. **99**. 206.
4) Physik. Z. **10**. 669, Anmerk. 4.
5) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1676.
6) Jahrb. Elch. **15**. 18 (1908).
7) Z. physik. Chem. **67**. 560.
8) Chemikerz. **33**. 1097.

Digitized by Google

so daß Anlagerung an den äußersten Enden des Systems eintritt:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(C_6H_5)\,COOH + H_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(C_6H_5)\,COOH,$$

oder aber, die im addierenden Molekül bereits vorhandenen Atomgruppen wirken der gegenseitigen Abstoßung der zu addierenden gleichen Atome entgegen, so daß dann Addition an nur einer Doppelbindung stattfindet:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(COOR)_2 + Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : C(COOR)_2.$$

Fr. A. Healy[1] sucht die Valenzen der Atome durch die schon oft aufgetauchte Annahme von elektrischen und magnetischen Feldern versch. Polarität zu erklären.

Auch J. M. Nelson und K. G. Falk[2] fassen die Valenz, besonders in org. Verbb., elektrisch auf. Im Anschluß an J. J. Thomsons Korpuskulartheorie schreiben sie der Kraft, die zwischen den Atomen waltet, eine Richtung zu, die durch einen Pfeil ausgedrückt wird. Demnach wäre die Verb. $H \rightarrow Cl$ eine andere als $H \leftarrow Cl$. Mit Hilfe dieser gerichteten Kraft suchen die Vff. die Eigenschaften der org. Verbb. zu erklären. Während z. B. die zweibasischen Säuren mit einer ungeraden Anzahl von C-Atomen stets symmetrisch sind, wie z. B. die Malonsäure $HOOC \leftarrow CH_2 \rightarrow COOH$, müssen die anderen asymmetrisch sein, wie z. B. die Bernsteinsäure: $HOOC \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \rightarrow COOH$. Beim Hydrazin $H_2 \rightarrow N \rightarrow N \leftarrow H_2$ läßt diese Darst. erkennen, warum ein Monochlorhydrat sich leichter bildet als ein Dichlorhydrat. Die zugrunde liegende Annahme scheint auf sehr unsicherem Boden zu stehen und widerspricht, wenn es sich um Gleichgewichtszustände handelt, dem Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung. Einen Vorteil gegenüber den stereochem. Anschauungen der org. Chemie bietet diese Hypothese nicht.

Die Abhängigkeit der Wertigkeit vom Vol. bei einigen dreiwertigen Elementen hat A. Ludwig[3] untersucht. Bei sehr hohen Drucken sollen Bi, Sb und Al in Berührung mit Wasser Oxyde bilden, in denen diese Metalle zweiwertig auftreten: BiO, SbO und AlO. Auch das Verhalten der reinen, sehr hohen Drucken ausgesetzten Metalle erinnert an das Verhalten zweiwertiger Metalle.

W. Peters hat seine Unters.[4] fortgesetzt[5] und an eine größere Reihe anorg. Salze gasförmiges NH_3 addiert. Bemerkenswert ist,

1) Chem. N. **99**. 302.
2) The School of Mines Quarterly **30**. 179.
3) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1130.
4) Jahrb. Elch. **15**. 19 (1908). 5) Berl. Ber. **42**. 4826.

Digitized by Google

daß bei der Hälfte der untersuchten Salze 6 Moleküle NH_3 oder ein Multiplum aufgenommen wird. Viele Salze verlieren nach der NH_3-Addition ihr hygroskopisches Verhalten. Denn dieses hygroskopische Verhalten ist nur eine Betätigung von Nebenvalenzen gegenüber dem in der Luft schwebenden Wasserdampfe. Sobald aber diese Residualvalenzen durch NH_3 gesättigt sind, können sie nicht mehr der Feuchtigkeit gegenüber zur Wirkung kommen.

Vor einigen Jahren hat B. Flürscheim[1] bei einer Betrachtung der Substitutionsregelmäßigkeiten bei aromatischen Stoffen folgende Sätze aufgestellt: Bei der chem. Bindung bleibt stets an allen Atomen freie Affinität übrig, die mit der gebundenen im Gleichgewicht steht. Diese restliche Affinität ist es, welche jede Rk-fähigkeit bedingt, soweit dieselbe nicht auf elektrolytischer Diss. beruht. Die chem. Affinität eines Atoms wirkt gleichmäßig von seiner Oberfläche aus. Substituenten müssen sich so um das Atom anordnen, daß dessen, sowie ihre eigene Affinität am besten ausgenutzt wird, d. h. daß das Verhältnis der freien zur gebundenen Affinität im Molekül ein Minimum wird. Die Affinitätsmenge des H-Atoms ist nahezu gleich $^1/_4$ derjenigen des C-Atoms. Addition erfolgt an derjenigen Stelle des Moleküls, welche die größte freie Affinität aufweist. Das gleiche gilt für die Substitution, da derselben stets eine Molekularaddition vorangeht.

Mit der hier angenommenen Verteilung der Affinität in der Molekel sucht Flürscheim[2] nun die Stärke der Säuren und Basen in Beziehung zu setzen, indem er das Elektron als das stärkste polare Element betrachtet.

Bei Beantwortung der Frage nach den Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution kommt A. Werner[3] zu folgendem Ergebnis: Die Additionsverbb. aus Nitroverbb. und Kohlenwasserstoffen sind Molekülverbb., deren Bildung auf der Absättigung von Nebenvalenzen zwischen Nitrogruppen und ungesättigten Kohlenstoffatomen beruht.

Allgemeine Eigenschaften. — Eine allmähliche Veränderung der Dichten von Ätznatronlsgg. glaubt Cl. Beadle[4] beobachtet zu haben, als er stärkere Laugen mit hartem Wasser verd. und auf 15° abkühlte.

---

1) J. pr. Chem. [2] **76**. 185.
2) J. Chem. Soc. **95**. 718.
3) Berl. Ber. **42**. 4324.
4) Chem. N. **99**. 147.

Digitized by Google

Mit dem Einfluß der Temp. auf die Vol-änderung bei der Neutralisation für versch. Salze bei versch. Konzz. hat sich Ida Freund[1] in einer ausführlichen Unters. beschäftigt. Nach einer kurzen historischen Übersicht über das bisher Geleistete stellt sie die theoretischen Anschauungen von Arrhenius und Ostwald, die die Vol-änderungen bei der Neutralisation ausschließlich als Folge des Überganges des gelösten Stoffes aus dem mol. in den Ionenzustand oder umgekehrt betrachten, den Anschauungen G. Tammanns gegenüber, der die Vol-änderung bei der Neutralisation und die Art ihrer Variation mit Druck, Temp. und Natur des gelösten Stoffes als eine der speziellen Eigenschaften der Lgg. ansieht.

Um innerhalb eines möglichst weiten Temp-gebietes rasch und genau arbeiten zu können, benutzt die Vf. eine besondere Form des Sprengelschen Pyknometers. Es werden dann die spez. Volumina von HCl, HNO_3, KOH, NaOH, KCl, NaCl, KNO_3, $NaNO_3$, CH_3COOH, NH_4OH, NH_4Cl, CH_3COOK, CH_3COONH_4, HCOOH, HCOOK und $HCOONH_4$ in Lgg. der Konz. 4,0 bis 0,125 n zwischen 0° und 100° bestimmt. Die durchschnittliche Genauigkeit soll 3 : 100000 sein. Aus diesen spez. Voll. werden dann die Vol-änderungen Δv bei der Bildung dieser Salze für die versch. Tempp. berechnet und in ihrer Abhängigkeit von der Temp., der Konz. und der Natur des gelösten Stoffes graphisch dargestellt. Die Beobachtungen früherer Forscher werden durchweg bestätigt und erweitert. Es konnte gezeigt werden, daß die Δv-Kurven bei den Salzen starker Säuren und Basen bei ungefähr 45° ein ausgesprochenes Minimum zeigen, daß die Werte der Vol-änderung bei den Salzen schwacher Säuren oder des Ammoniums aber mit steigender Temp. stetig abnehmen.

Die chem. Wirkung eines hohen Druckes auf Gasmischungen haben E. Briner und A. Wroczynski[2] zu studieren versucht, indem sie die beiden Gase, die aufeinander wirken sollten, in einem dickwandigen Glase bei tiefen Tempp. kondensierten und nach dem Abschmelzen wieder auf höhere Tempp. erwärmten. Sie glauben so Drucke bis zu 500 Atm. erreicht zu haben. NO und HCl bilden unter diesen Umständen eine hellrote und eine schwach gelbe Fl-schicht. Die hellrote Schicht soll NOCl, die gelbe Wasser sein, das mit etwas NOCl reagiert hat. Im System $SO_2 - O_2$ konnte nach einiger Zeit eine geringe Trübung (SO_3 ?) bemerkt werden. HCl und SO_2 und ebenso NO und CH_3Cl zeigen nichts Bemerkenswertes,

1) Z. physik. Chem. **66**. 555.
2) Z. anorg. Chem. **63**. 49.

Digitized by Google

während SO_2 und CH_3Cl beim Erwärmen bis über die kritische Temp. der Mischung eine kleine Trübung aufwies.

Zu der Abhandlung von Kurnakow und Zemczuzny[1] über die Härte der Legierungen bringt C. Benedicks[2] eine Prioritätsreklamation.

Die Beziehungen zwischen der Härte und der elektrischen Leitf. der Legierungen, die von Kurnakow und Zemczuzny behauptet worden waren[2], werden von Kurnakow und Smirnow[3] an den Mg-Ag-Legierungen bestätigt gefunden. Der Verb. Mg_3Ag entspricht ein absolutes Minimum der Leitf. und ein absolutes Maximum der Härte. Das Argentid MgAg, das sowohl mit überschüssigem Mg als auch Ag feste Lsgg. zu bilden vermag, weist ein relatives Minimum der Härte auf.

Die Bestimmung der Kompressibilität von Stoffen, deren Zähigkeit sich innerhalb eines gewissen Temp-gebietes stark ändert, ist mit den bekannten Appp. unterhalb gewisser Tempp. nicht mehr möglich. A. D. Cowper und G. Tammann[4] haben daher einen neuen App. konstruiert, bei dem die gesuchte Kompressibilität aus der Menge Öl, die in den mit der betreffenden Substanz gefüllten App. zur Hervorbringung eines bestimmten Druckes hineingepreßt werden muß, berechnet wird. Die so bestimmte Kompressibilität des amorphen Traubenzuckers erwies sich als fast doppelt so groß als die des kristallisierten. Das so bestimmte Vol. des amorphen Traubenzuckers ändert sich bei Drucken zwischen 250 und 1500 kg linear mit der Temp. Die Viskosität ändert sich zwischen 25° und 100° ganz außerordentlich.

Th. W. Richards und Gr. Jones[5] haben die Kompressibilitäten mehrerer Salze zwischen 100 und 500 Megabar bestimmt.

NaCl	$\beta \cdot 10^6 = 4{,}1$	AgCl	$\beta \cdot 10^6 = 2{,}2$
NaBr	5,1	AgBr	2,6
NaJ	6,9	AgJ	3,9
KCl	5,0	TlCl	4,7
KBr	6,2	TlBr	5,1
KJ	8,6	TlJ	6,7

Die Kompressibilität steht mit den verschiedensten Eigenschaften der Stoffe im nahen Zusammenhange und ist z. B. um so kleiner, je

1) Jahrb. Elch. **15**. 25 (1908).
2) Z. anorg. Chem. **61**. 181.
3) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **41**. 108.
4) Z. physik. Chem. **68**. 281.
5) J. Am. Chem. Soc. **31**. 158.

Digitized by Google

größer die Bildungswärme der Stoffe ist. Der spez. Wärme und dem Ausdehnungskoeff. läuft sie angenähert parallel. Bezeichnet man den von den chem. Affinitätskräften ausgeübten inneren Druck mit P, so ist $P^{4/3} \cdot \beta$ eine Konstante.

Auf Grund der Richardsschen Theorie der kompressiblen Atome sucht Gr. Jones[1] dann den neg. Ausdehnungskoeff. des AgJ zu erklären. Nehmen nämlich die Kohäsionskräfte, welche die Molekeln zusammenhalten, mit der Temp. zu, so muß sich das Atomvol. gegebenenfalls vermindern. Nach den Temp-koefff. der freien Energie der drei Silberhalogenide, die aus der Wärmetönung und der EMK entsprechender galvanischer Elemente berechnet werden, ergibt sich auch tatsächlich eine Erklärung für den neg. Ausdehnungskoeff. des AgJ.

E. Wedekind hat die Unters. der Heuslerschen magnetischen Legierungen[2] fortgesetzt[3] und kommt zu dem Ergebnis, daß der Ferromagnetismus nicht nur eine atomistische Eigenschaft, wie in den Metallen Fe, Co und Ni, ist, sondern auch eine mol., wie sich aus der Existenz unmagnetischer Legierungen magnetischer Elemente und umgekehrt ergibt. Die Elemente, welche entweder als solche oder in Gestalt von bestimmten Verbb. oder Legierungen magnetisch sind, finden sich im periodischen System am Ausgang der vierten Horizontalreihe. Es sind Elemente, deren Atomgewicht zwischen 52 und 59 liegt: Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Außerdem gibt es noch einige Gruppen von Elementen mit geringerem Grad von Magnetismus: Pd und Pt, ferner Ce, Pr, Nd usw.

Was die genauer untersuchten Manganverbb. anbetrifft, so ist ein Teil dadurch ausgezeichnet, daß sie um so stärker permanent magnetisch sind, je schwächer ihr temporärer Magnetismus ist; letzterer wird im günstigsten Falle vom Gußeisen um das 10,5fache übertroffen. Die Koerzitivkraft einiger Mn-Verbb. ist größer als diejenige der meisten Eisen- und Stahlsorten. Die Remanenz des Manganborids ist so groß, daß sich aus diesem Material Magnetnadeln anfertigen lassen. Die Polarität dieses Borides verschwindet gegen 450°.

Fr. Heusler und F. Richarz berichten zusammenfassend[4] über ihre Studien an magnetisierbaren Manganlegierungen und zwar beschränken sie sich auf die Legierungen aus Mangan, Aluminium und Kupfer. Bemerkenswert ist, daß Legierungen mit 20 % Mn und

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 191.
2) Jahrb. Elch. **15**. 205 (1908).
3) Z. physik. Chem. **66**. 614.
4) Z. anorg Chem. **61**. 265.

Digitized by Google

weniger und mit 6 % Al und mehr schmiedbar sind. Läßt man diese Legierungen in siedendem Toluol oder Xylol einige Stunden altern, so wird schnell das Maximum der Magnetisierbarkeit erreicht, und zwar hat das so behandelte Material keine oder höchstens eine verschwindend kleine Hysteresis. Damit hat man wohl zum erstenmals ein ferromagnetisches Material gefunden, welche dem Ideal einer magnetisierbaren Substanz sehr nahe entspricht. Leider ist die maximale Magnetisierungsintensität nur gering.

Über die magnetischen Eigenschaften der Legierungen von Mn, Al und Cu berichten auch A. D Ross und R. C. Gray.[1] Sie finden, daß die Gschw. des Abkühlens der hocherhitzten Legierungen von großem Einflusse ist. Langsame Abkühlung liefert ein Material mit ausgesprochener Hysteresis, während abgeschrecktes Material durch außerordentlich geringe Hysteresis ausgezeichnet ist. Die Ggw. von Cu_3Al spielt eine wichtige Rolle für den Magnetismus der Mangan-Aluminiumbronzen. Hierzu bringen Fr. Heusler und F. Richarz[2] eine energische Prioritätsreklamation, in der sie nachweisen, daß der Einfluß des Abschreckens auf den Magnetismus schon vor Gray und Ross von ihnen untersucht worden ist.

Vorlesungsversuche.

J. Wagner[3] demonstriert das Massenwirkungsgesetz, im besonderen die Lsl-beeinflussung von Nichtelektrolyten, an Naphtalinpikratlsgg. Man mischt je 50 ccm absolut alkoholischer, etwa $\frac{n}{6}$-Lsgg. von Pikrinsäure und Naphtalin und filtriert von dem nach kräftigem Schütteln sich abscheidenden Naphtalinpikrat ab. Zu je 25 ccm Filtrat setzt man — am einfachsten in Meßzylindern mit Stopfen — je 5 ccm gesättigte, absolut alkoholische Pikrinsäure- und Naphtalinlsg. und schüttelt kräftig. In beiden Fällen erfolgt dann eine reichliche Absch. von Naphtalinpikrat.

Zur Veranschaulichung umkehrbarer Rkk. schlägt J. H. Kastle[4] die Zers. gewisser Leukosulfosäuren vor, die durch Reduktion von Farbstoffen des Pararosanilinhydrochloridtypus durch SO_2 erhalten werden. Die farblosen Lsgg. werden beim Erhitzen rot oder blau und beim Abkühlen wieder farblos. Der Mechanismus dieses umkehrbaren Vorganges ist übrigens noch ungeklärt.

---

1) Proc. Roy. Soc. Edinb. [14 **29**. 274; Proc. Roy. Phil. Soc. Glasgow **1909**; Z. anorg. Chem. **63**. 349.

2) Z. anorg. Chem. **65**. 110.

3) Z. f. Elektroch. **15**. 734.

4) Am. Chem. J. **42**. 293.

Digitized by Google

Einen sehr hübschen und instruktiven Demonstrationsversuch über chem. Rk-gschw. beschreibt W. Nernst.[1] Er beruht darauf, daß die versch. Indikatoren ihren Farbenumschlag bei versch. H'- bzw. OH'-Konzz. zeigen. Man füllt 5 Kölbchen von 100 ccm mit 50 ccm 0,001 n-Barytlauge und gibt einige Tropfen Phenolphtalein, Cyanin, p-Nitrophenol, Lackmus und Methylorange hinzu. Dann gibt man aus 5 Röhrchen, die an einem Stäbchen befestigt sind, gleichzeitig in alle Kölbchen je 1 ccm Methylformiat. Bei 18° wird Phenolphtalein fast momentan entfärbt, während die Zeiten beim Lackmus, Cyanin, p-Nitrophenol und Methylorange 1, 15, 30 und 120 Minuten betragen. Zum Vergleich stellt man noch 5 Kölbchen ohne Esterzusatz und 5 Kölbchen mit Säurezusatz auf.

Um die Fortpflanzungsgschw. der Explosion im Knallgas zu demonstrieren, füllt F. Emich[2] ein spiralförmig gewundenes eisernes Rohr von 10 m Länge und 10 mm lichter Weite mit Knallgas. Die beiden mit Hähnen versehenen Enden des Rohres liegen nebeneinander, sind innen mit etwas Ruß beschickt und befinden sich unter einem sehr rasch rotierenden Karton. Durch eine elektrische Zündvorrichtung wird das Knallgas an dem einen Rohrende zur Explosion gebracht. Der Ruß wird gegen die Kartonscheibe geschleudert, worauf die Entfernung der beiden Flecken die Fortpflanzungsgschw. aus der bekannten Umdrehungsgschw. zu berechnen gestattet.

Um zu zeigen, daß Chlorwasserstoffgas durch starkes Licht nicht nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande gebildet, sondern auch umgekehrt teilweise in die Komponenten Chlor und Wasserstoff zerlegt wird, leiten A. Coehn und A. Wassiljewa[3] luftfreies Chlorwasserstoffgas durch ein Quarzrohr bei gewöhnlicher Temp. an einer Quarzlampe vorüber und durch eine geschwärzte enge Glaskapillare in eine Jodkaliumlsg., um hier das freie Chlor nachzuweisen. Der freie Wasserstoff wird volumetrisch aufgefangen.

Eine Reihe schöner Demonstrationen und Vorlesungsversuche zur Lehre von den flüssigen Kristallen beschreibt O. Lehmann.[4]

Einen quantitativen Vorlesungsversuch über Gasreibung nach J. H. Poynting gibt G. E. Allan[5] an. Unter einer aufgehängten und mit Spiegelablesung versehenen Scheibe rotiert im Abstande *d*

---

1) Berl. Ber. **42**. 3178.
2) Ib. **42**. 2462.
3) Berl. Ber. **42**. 3185.
4) Physik. Z. **10**. 553.
5) Ib. **10**. 961.

Digitized by Google

eine andere Scheibe, deren Rotation infolge der Reibung des Gases zwischen den Scheiben eine Drehung der oberen Scheibe bewirkt.

Apparate.

Zwei neue Mikrowagen haben B. D. Steele und K. Grant[1] konstruiert. Die eine stellt kleine Gewichtsänderungen bis zu $4 \cdot 10^{-9}$ fest, während man mit der anderen absolute Wägungen bis auf $1 \cdot 10^{-7}$ ausführen kann.

Über den zeitlichen Verlauf der thermischen Nachwirkung bei gläsernen Meßgefäßen, insbesondere bei Pyknometern, berichtet W. Schloesser.[2]

Um die spez. Gewichte von Fll., von denen nur einige Kubikmillimeter zur Verfügung stehen, zu bestimmen, hat H. v. Wartenberg[3] eine Pyknometermethode ausgearbeitet, bei der die Wägungen mittels der Nernstschen Mikrowage ausgeführt werden.

Um das Glas stärkerer Gegenstände, wie z. B. von Flaschen, leicht und genau schneiden zu können, legt F. L. Jouard[4] einen elektrisch geheizten Draht um das Glas herum, der dann hindurchgezogen wird.

In einer Zusammenstellung von M. Ikle[5] über ältere und neuere wenig bekannte Hilfsmittel für das physik. Laboratorium kann man vielleicht etwas Brauchbares finden.

Um Siedeverzüge zu verhindern, empfiehlt A. Kröner[6] die Anwendung kleiner, glockenförmig konstruierter Körper, von ungefähr 8 mm Durchmesser, die auf dem Boden des Siedegefäßes mehr oder weniger dicht aufliegen und hier lokal überhitzt werden, wodurch sie Veranlassung zur Bildung einer stetigen, großen Dampfblase geben. An Stelle einer einzigen Dampfglocke kann man auch ein großes System kapillarer Dampfglocken in Form eines angepreßten porösen Gewebes (Baumwolle, Filz, Asbest usw.) anwenden.

Um denselben Zweck zu erreichen, taucht R. Krulla[7] ein Glasrohr mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten in die Fl. und schickt einen elektrischen Strom hindurch, der Gasbläschen erzeugt und dadurch das Sieden auslöst. Dieses Prinzip ist nicht neu.

---

1) Proc. Roy. Soc. Lond. **82** A. 580.
2) Chem. Z. **33**. 1105.
3) Berl. Ber. **42**. 1126.
4) J. Am. Chem. Soc. **31**. 654.
5) Physik. Z. **10**. 594.
6) Z. physik. Chem. **66**. 637.
7) Österr. Chem. Ztg. [2] **12**. 62.

Digitized by Google

Th. W. Richards und J. H. Mathews[1] haben die elektrische Heizung bei der fraktionierten Destillation weiter benutzt, finden aber, daß sie vor der Heizung mit der Bunsenflamme bei der Trennung von Alkohol-Wassergemischen keine Vorteile aufweist.

In den kleinen elektrischen Laboratoriumsöfen läßt sich das kostbare Platin für gewisse Zwecke mit gutem Erfolge durch Nickeldraht ersetzen, wie M. Le Blanc[2] gezeigt hat. In der Diskussion, die sich an diesen Vortrag anschloß, stellte es sich heraus, daß das Nickel schon seit längerer Zeit in mehreren Laboratorien zu demselben Zwecke angewendet worden ist.

Zur Erzielung hoher Tempp. im Vakuum lassen A. Stock und H. Heynemann[3] Sonnenlicht durch eine größere Linse auf die in einer evakuierten Birne befindliche Substanz fallen.

Zur Bestimmung der Lsl. eines Stoffes und des Siedepunktes der gesättigten Lsg. hat J. Schröder[4] einen besonderen App. konstruiert, bei dem Substanz und Lsg-mittel am Rückflußkühler sieden und nach eingetretener Sättigung, die an der Konstanz der Temp. erkannt wird, mittels Druckballes ausgetrieben werden.

Um beim Viktor Meyerschen Dampfdichtebestimmungsapp. Schlauchverbb. möglichst zu vermeiden, läßt R. Brandenburg[5] die zu untersuchende Substanz, die sich in einem Eisengefäß befindet, durch magnetische Kraft im Wartungsraum schweben und nach Bedarf durch Ausschalten des Magnetismus fallen. J. Walter[6] macht es umgekehrt und bewirkt das Fallen durch Einschalten einer magnetischen Kraft.

Ph. Blackman bringt zu seinen zahlreichen Veröffentlichungen[7] über eine einfache Methode zur Dampfdichtebestimmung noch weitere Zusätze.[8]

E. Beckmann[9] hat seinen Metronomunterbrecher zum elektromagnetischen Rührer an Gefrierappp. so verbessert, daß die Kontaktstellen nicht mehr so leicht durchbrennen.

Da der Pt-Überzug in der Berthelotschen kalorimetrischen Bombe sehr kostspielig und anderseits der Emailleüberzug in der

---

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1200.
2) Z. f. Elektroch. **15**. 683.
3) Berl. Ber. **42**. 2863.
4) Z. analyt. Chem. **48**. 349.
5) Chem. Z. **33**. 192.
6) Ib. **33**. 267.
7) Jahrb. Elch. **15**. 34 (1908).
8) Z. physik. Chem. **65**. 549.
9) Z. f. Elektroch. **15**. 355.

Digitized by Google

Mahlerschen Bombe leicht angegriffen sind, so versieht H. Langbein[1] die Bombe mit leicht auswechselbaren, emaillierten Einsatzgefäßen.

Zur genaueren Bestimmung des Wasserwertes der Apparatur bei kalorimetrischen Messungen ordnet W. Swiętoslawski[2] neben dem Hauptkalorimeter noch ein zweites, mit Wasser gefülltes Kalorimeter an und heizt beide durch denselben elektrischen Strom.

Ein neues Kalorimeter zur Bestimmung von spez. Wärmen beschreibt N. Marenin.[3] Das kalorimetrische Gefäß ist in dem Reservoir eines Thermoskops befestigt. Die durch einen warmen Körper verursachte Temp-erhöhung wird durch Zufluß kalten Wassers kompensiert.

Als Transportgefäß für flüssige Luft empfiehlt E. Beckmann[4] eine Weinholdsche Doppelkugel aus Porzellan, die bei geeigneter Herst. sehr widerstandsfähig sein soll.

Als Ersatz des Sonnenlichtes bei org. Bromierungen und ähnlichen photochem. Rkk. empfiehlt J. Thiele[5] eine photographische Kopierlampe. Derselbe Vf. schlägt hier auch die Benutzung der „Heizplatten für beliebige Zwecke“ der A. E. G. für elektrisch beizbare Trichter, Siedeappp. usw. vor.

Als künstliches Tageslicht benutzt Fr. E. Wright[6] einen Azetylenbrenner, der im Brennpunkte einer großen Sammellinse steht und dessen Licht durch eine hellblaue Kobaltglasplatte hindurchgeht.

Zur Erzeugung konstanter und reproduzierbarer gefärbter Flammen haben E. Beckmann und P. Wäntig[7] einen Zentrifugalzerstäuber konstruiert. Die zu zerstäubende Salzlsg. tropft auf eine schnell rotierende Scheibe, welche die Fl. zu einem feinen Nebel zerstäubt. Diese Zerstäubung findet in der Leuchtgasatm. statt und kann nach den verschiedensten Richtungen hin variiert werden. Um den Salzstaub quantitativ zu sammeln, kann man sich der elektrischen Entladung bedienen, wie sie in Ozonröhren stattfindet.

Zwei recht geschickte Appp. zur Erzeugung von Funkenspektren, bei denen die Funken weder mit Metall, noch Glas usw., sondern nur mit den betreffenden Metallsalzlsgg. in Berührung kommen, hat

1) Chemikerz. **33**. 1055.
2) Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**, 548.
3) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 393.
4) Z. angew. Chem. **22**. 673.
5) Lieb. Ann. **876**. 279.
6) Sill. S. [4] **27**. 98.
7) Z. physik. Chem. **68**. 385.

Digitized by Google

R. Krulla[1] angegeben. Er läßt die Lsg. des betreffenden Salzes aus einem Tropftrichter, in welchen ein Platindraht eingeschmolzen ist, in ein anderes Rohr tropfen, das ebenfalls einen eingeschmolzenen Pt-Draht trägt. Die beiden Drähte stehen mit einem Funkeninduktor in Verb., der bei einem Wechselstrom von 110 Volt und 20 Amp. ca. 10000 Volt lieferte. Beim Tropfen der Fl. tritt bei geeigneter Höhenregulierung eine flackernde Flamme auf. Läßt man aber zwei dünne Strahlen der Salzlsg. aus geeigneten Trichterrohren, die wiederum mit dem Funkeninduktor in Verb. stehen, sich kreuzen, so erhält man eine ruhige Flamme, die recht gute Emissionsspektra liefern soll.

H. Siedentopf[2] beschreibt einige Verbesserungen in der Beleuchtungsanordnung der Zeißschen Ultramikroskope, so daß es jetzt möglich ist, photographische Momentaufnahmen der Brownschen Bewegung usw. zu machen.

Durch Mikrophotographie mit ultraviolettem Lichte ist es H. Stempell[3] gelungen, Bilder von Organen von Mikrolebewesen auf der Platte festzuhalten, deren Wandstärke nach den angestellten Rechnungen 0,015 μ nicht übersteigt. Damit nähert man sich schon mol. Dimensionen.

Eine neue Form des Platinwid-thermometers hat J. G. L. Stern[4] angewendet, um bei ungefähr 300° noch kleine Temp-differenzen feststellen und messen zu können. Um einen möglichst innigen Wärmekontakt zwischen dem Wid-draht und der Schmelze herzustellen, wurde der auf ein Glimmerblatt gewickelte Pt-Draht in eine zylinderförmige Platintasche eingeschlossen, in welcher ein Rührer rotierte. Bei dieser Anordnung wurden für den Schmelzpunkt des reinsten KNO_3 Werte erhalten, die bis auf 0,04° übereinstimmten.

Eine recht hübsche Bolometerschaltung schlägt M. Seddig[5] vor, indem er die vier Zweige der Wheatstoneschen Schaltung aus Materialien von pos. und neg. Temp-koeff. ihrer elektrischen Leitf. bildet, und zwar werden jedesmal die einander gegenüberliegenden Zweige aus Material von pos. bzw. neg. Temp-koeff. hergestellt. Geeignete Materialienpaare sind z. B. Kohle und Eisen. Werden bei dieser Anordnung sämtliche Zweige einer Temp-änderung

1) Z. physik. Chem. **66**. 78.
2) Z. Physik. **10**. 778.
3) Z. physik. Chem. **67**. 203.
4) Ib. **65**. 667.
5) Z. f. Elektroch. **15**. 733.

Digitized by Google

unterworfen, so nimmt der Wid. in zwei gegenüberliegenden Zweigen zu, in den beiden anderen ab, was eine Änderung des Brückenstromes zur Folge hat.

Während der elektrische Wid. und die Spannung, d. h. Ohm und Volt, sich jederzeit mit den festgelegten Normalien vergleichen lassen, läßt sich die Amperestunde bzw. das Coulomb nur mit großer Mühe genau verwirklichen. Dem Bedürfnis nach einer Normale der Amperestunde in Form eines permanenten Instrumentes, das beglaubigungsfähig ist und dessen Ablesungswerte sich leicht vervielfältigen und reduzieren lassen, sucht H. S. Hatfield[1] durch Konstruktion eines elektrolytischen Amperestundenzählers abzuhelfen, bei dem eine Lsg. von $^1/_2\,HgJ_2 + 5\,KJ$ mit einer Iridiumkathode elektrolysiert wird und das Vol. des ausgeschiedenen Quecksilbers die durchgegangenen Amperestunden an einer Skala direkt ablesen läßt. Die Genauigkeit ist eine recht bemerkenswerte.

T. H. Laby[2] ersetzt das Goldblatt im Elektroskop durch einen versilberten Quarzfaden. Der so modifizierte App. wird für radioaktive Unterss. empfohlen.

Ein Wechselstrom lieferndes galvanisches Element hat W. Kistiakowsky[3] konstruiert. Als Elektroden dienen gut gereinigte 0,2 mm starke und 0,2 bis 7 cm breite Eisenbleche, die 3 bis 4 cm in den Elektrolyten eintauchen, der aus gleichen Vol-teilen einer $2\,n \cdot H_2SO_4$ und einer bei 18° gesättigten $K_2Cr_2O_7$-Lsg. besteht. Schließt man dieses Element durch ein aperiodisches Demonstrationsvoltameter bei Zimmertemp., so beobachtet man einen Wechselstrom, dessen Richtung sich nach 5 bis 10 Sekunden umkehrt.

Für Schnellelektrolysen empfiehlt H. Wölbling[4] eine zylinderförmige Drahtnetzelektrode mit Versteifungen, die bis zu 2000 Umdrehungen in der Minute aushält.

Eine Kathodenschale aus Graphit wird von Turrentine[5] vorgeschlagen.

A. Findlay[6] hat an dem üblichen Überführungsapp. einige Verbesserungen angebracht, die eine bessere Trennung der Anodenfl. erlauben.

---

1) Z. f. Elektroch. **15**. 728.
2) Proc. Phil. Soc. Cambr. **15**. 106.
3) Z. f. Elektroch. **15**. 268.
4) Chemikerz. **33**. 564.
5) J. Physic. Chem. **13**. 438.
6) Chem. N. **100**. 185.

Digitized by Google

Bücher.

Geschichtliches. — Unter dem Titel „Große Männer“ [1] hat W. Ostwald ein Buch erscheinen lassen, das in fesselnder Weise die Frage zu beantworten sucht: wie erkennt man möglichst frühzeitig große Männer? Der Beantwortung dieser für jedes Volk schwerwiegenden Frage liegt eine vortreffliche energetische Behandlung der Psychologie von sechs Bahnbrechern der Naturwissenschaft zugrunde: H. Davy, J. R. Mayer, M. Faraday, J. Liebig, Ch. Gerhardt und H. v. Helmholtz. In wunderbarer Plastik hat Ostwald die energetischen Charakteristiken dieser Geistesheroen und Führer der Naturwissenschaft, der Kulturwissenschaft im besten Sinne, aus ihrem Leben, ihren Briefen, Abhandlungen und Werken rekonstruiert. Es ist leider unmöglich, auch nur auf einen kleinen Teil der geistvollen Ostwaldschen Gedanken einzugehen. Jedem aber, dem das ideale und ökonomische Wohlergehen unseres Volkes am Herzen liegt, sei der Inhalt dieses glänzenden Buches dringend empfohlen.

Im Anschluß an Ostwalds „Große Männer“ ist ein Buch von W. Ramsay zu erwähnen: „Vergangenes und Künftiges aus der Chemie“ [2], das mit einer sehr gut geschriebenen autobiographischen Skizze des Vf. eröffnet wird und eine Reihe trefflicher geschichtlicher Essays enthält. Sehr beachtenswert ist die letzte Abhandlung, welche sich mit den Funktionen der Universität beschäftigt.

Das seit längerer Zeit erwartete Werk J. Volhards: „Justus von Liebig“ [3] hat uns eine Lebensbeschreibung dieses genialen Forschers gebracht, die den Leser in jeder Weise zufriedenstellen muß und der klassischen Helmholtzbiographie Königsbergers an die Seite gestellt werden kann.

Da das Werk Volhards, der dem Meister Liebig lange nahe gestanden hat, für sich allein spricht, so sollen alle rühmenden Worte hier unterbleiben.

In der Herzschen Sammlung ist eine kritisch-historische Studie über die Entdeckung des Sauerstoffs von S. M. Jörgensen [4], übersetzt von Ortved und Speter, erschienen, aus der hervorgeht, daß diese Entdeckung zu jener Zeit wohl in der Luft lag und daß man neben Priestley vor allem und in stärkerem Maße Scheele als Entdecker nennen muß, ohne aber Lavoisier und Mayow dabei zu vergessen.

---

1) Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.
2) Ib.
3) J. A. Barth, Leipzig.
4) Ferd. Enke, Stuttgart.

Digitized by Google

Handbücher. — Von R. Abeggs Handbuch der anorg. Chemie[1] ist die zweite Abteilung des dritten Bandes erschienen, welche die vierte Gruppe des periodischen Systems enthält. B. Brauner hat wiederum die Atomgewichte sehr kritisch bearbeitet und kommt dabei gelegentlich zu etwas anderen Ergebnissen als die internationale Atomgewichtskommission. Der Kohlenstoff ist von Weigert bearbeitet worden, das Silicium von Großmann, das Glas von Schaller, Titan von Jacoby, Germanium von Rudorf, Zirkon von R. J. Meyer, Zinn von Cohen, Blei von Pick und Ahrens, die Bleiakkk. von Mugdan und Sackur, Thorium von R J. Meyer.

Von dem Bredigschen Handbuch der angewandten physik. Chemie ist ebenfalls ein neuer Band erschienen: H. Brunswig, Explosivstoffe.[2] Eine eingehende Besprechung ist u. a. in der Z. f. Elektroch. 15. 949 erfolgt.

Lehrbücher. — Von Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik ist der Schlußband der Lehre von der strahlenden Energie (Optik) in der vortrefflichen Neubearbeitung von O. Lummer erschienen, außerdem der erste Band des Magnetismus und der Elektrizität, der auch die von A. Coehn bearbeitete Elch. enthält.[3] In ausgezeichneter klarer Darst. bringt Coehn in diesem Kapitel auf 140 Seiten die wesentlichsten Tatsachen und Theorien aus diesem Gebiete. Die Lektüre dieses Abschnittes wird auch dem Kenner noch manchen Genuß bereiten. Die vorhergehenden Abschnitte von W. Kaufmann über Magnetismus, Elektrostatik, elektrisches Feld, elektrischen Strom und elektromagnetische Maßeinheiten sind ebenfalls gut bearbeitet.

Die theoretische Chemie von W. Nernst[4] ist in 6. Auflage und der Grundriß der allgemeinen Chemie von W. Ostwald[5] in 4. Auflage erschienen. Die rasch folgenden Auflagen sprechen schon allein für den Wert dieser bekannten Bücher.

Eine recht erfreuliche Erscheinung ist die Einführung in die allgemeine und anorg. Chemie von Alex. Smith, deutsch von E. Stern, mit Vorwort von Fr. Haber.[6]

Von W. Guertler rührt die Metallographie[7], ein ausführliches Lehr- und Handbuch der Konstitution und der physik., chem. und

1) S. Hirzel, Leipzig.
2) J. A. Barth, Leipzig.
3) Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
4) Ferd. Enke, Stuttgart.
5) W. Engelmann, Leipzig.
6) G. Braunsche Hofbuchdruckerei, Karlsruhe i. B.
7) Gebr. Borntträger, Berlin.

Digitized by Google

technischen Eigenschaften der Metalle und metallischen Legierungen her, auf das nach Vollendung des Werkes zurückzukommen sein wird.

Monographien. — Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft hat beschlossen, neben der Z. f. Elektroch. auch noch monographische Abhandlungen[1] erscheinen zu lassen. Die Reihe wird mit einer Darst. der klassischen Unterss. H. Landolts über die Erhaltung der Masse bei chem. Umsetzungen eröffnet, über die im Jahrb. Elch.[2] schon wiederholt berichtet worden ist. Als zweites Heft sind Beiträge zur Kenntnis des elch. Verhaltens des Eisens von F. Förster erschienen, denen sich eine Unters. von M. Le Blanc über die EMKK der Polarisation und ihre Messung mit Hilfe des Oszillographen anreiht. „Möchte sich diese neue Reihe von Veröffentlichungen als ein nützliches Glied unserer wissenschaftlichen Literatur erweisen, in der abgerundete Monographien als wohltuendes Gegengewicht und willkommene Ergänzung gegenüber der bunten Mannigfaltigkeit der Tageserscheinungen wirken können". (Aus dem Vorwort von R. Abegg.)

Eine recht klare und übersichtliche Darst. des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik rührt von G. H. Coops[3] her.

Der berühmte Erforscher der chem. Bestandteile der Luft, W. Ramsay, schildert in einem Vortrage die Entdeckung der edlen und der radioaktiven Gase.[4]

In sechs Vorträgen behandelt R. Schenck[5] die wissenschaftlichen Grundlagen der physik. Chemie der Metalle, wobei neben den Legierungen auch die metallurgischen Rkk. eingehend erörtert werden.

Die binären Metallegierungen im besonderen faßt K. Bornemann[6] zusammen und gibt dabei eine recht klare graphische Übersicht der Zustandsdiagramme dieser Systeme.

Die Kolloidchemie ist in mehreren Spezialwerken gut vertreten. H. Freundlich[7], Kapillarchemie, eine Darst. der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete; Wo. Ostwald[8], Grundriß der Kolloidchemie; The Svedberg[9], Methoden zur Herst. kolloidaler Lsgg. anorg. Stoffe. Eine eingehende Besprechung ist in Z. f. Elektroch. **15**. 948 erfolgt.

---

1) W. Knapp, Halle.
2) Jahrb. Elch. **15**. 3 (1908).
3) Noordhoff, Groningen.
4) Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.
5) W. Knapp, Halle.
6) Ib.
7) Akadem. Verlagsgesellsch. m. b. H., Leipzig.
8) Th. Steinkopff, Dresden.
9) Th. Steinkopff, Dresden.

Digitized by Google

K. Arndt gibt eine lehrreiche Übersicht über die Bedeutung der Kolloide für die Technik.[1]

J. H. van't Hoff hat seiner zusammenfassenden Darst. über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen[2] ein neues Heft folgen lassen[3], welches die Ca-Salze und die Borate behandelt.

Otto Wallach hat die Ergebnisse seiner berühmten Unterss. zur Kenntnis der Terpene zusammengefaßt und in Buchform erscheinen lassen: Terpene und Kampfer.[4]

Sammlungen. — Die dem Chemiker schon unentbehrliche Herz-Ahrenssche Sammlung chem. und chem.-technischer Vorträge[5] ist wiederum durch mehrere gute Erscheinungen bereichert worden. H. Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen, faßt die Ergebnisse eigener nnd fremder Forschungen zusammen. R. Kremann bespricht die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chem. Verbb., während L. Spiegel die Beziehungen zwischen chem. Konstitution und physiologischer Wirkung erörtert und H. Wieland die Knallsäure bespricht.

„Die chem. Analyse" von B. M. Margosches[6] bringt die Unters. von Eisengallustinten von F. W. Hinrichsen, Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds von L. Birckenbach, Methoden zur Unters. von Milch und Molkereiprodukten von K. Teichert und die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen von L. Moser.

Die Monographien über chem.-technische Fabrikationsmethoden[7] sind wiederum weiter ausgebaut worden. J. Großmann behandelt das Ammoniak und seine Verbb., während C. Riemann die Gewinnung und Reinigung des Kochsalzes und R. Böhm die Gewinnung der Glühkörper für Gasglühlicht darstellt. Diese Werke sind von Fachleuten geschrieben, deren Führung sich man mit gutem Gewissen anvertrauen darf.

Auch die Reihe der Laboratoriumsbücher für die chem. und verwandte Industrien ist vermehrt worden.[8] Fr. Erban bringt ein

---

1) Th. Steinkopf, Dresden.
2) Jahrb. Elch. **12**. 40 (1905).
3) Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
4) Veit u. Co., Leipzig.
5) Ferd. Enke, Stuttgart.
6) Ferd. Enke, Stuttgart; vgl. Jahrb. Elch. **15**. 44 (1908).
7) W. Knapp, Halle a. d. S.
8) W. Knapp, Halle a. d. S.; vgl. Jahrb. Elch. **15**. 45 (1908).

Digitized by Google

Laboratoriumsbuch für Tinktorialchemiker, Koloristen usw., R. Kißling ein solches für die Erdölindustrie, E. Gräfe ein solches für die Braunkohlenindustrie.

Ein bedeutsames Werk, das die Leser des Jahrbuches besonders interessieren muß, sind „Die elch. Verfahren der chem. Großindustrie" von J. Billiter.[1] Der erste Band behandelt in eingehender Weise die Elektrometallurgie wäss. Lsgg. und wird durch eine recht klar geschriebene Darlegung der Grundlagen der Elch. eingeleitet, wobei aber stets auf die technische Anwendung Bezug genommen wird. Die folgenden Kapitel behandeln die elch. Raffination des Cu, Ag, Au, Pb, Zn, Ni und einiger anderer unwichtigerer Metalle. Das treffliche Werk bringt zahlreiche statistische Unterlagen und ist reich mit Kurven, Figuren und Illustrationen versehen. Dem in der Praxis stehenden Elektrochemiker dürfte dieses Buch bald unentbehrlich sein.

Die bekannte Sammlung „Die Wissenschaft"[2] hat zwei uns näher angehende Hefte herausgebracht: „Die Kraftfelder" von V. Bjerknes und „Die atmosphärische Elektrizität" von H. Mache und E. v. Schweidler. Die Namen der Herausgeber sind mit den von ihnen behandelten Gebieten so verknüpft, daß eine besondere Empfehlung überflüssig ist.

Verschiedenes. — In der bekannten Göschenschen Sammlung haben R. Abegg und O. Sackur „Physik.-chem. Rechenaufgaben"[3] erscheinen lassen, die in recht geschickter Weise ausgewählt sind und dem Berichterstatter beim Unterricht schon wiederholt gut zu statten gekommen sind. Sie seien deshalb auch hier empfohlen.

Von F. Auerbach ist ein „Taschenbuch für Mathematiker und Physiker"[4] erschienen, das sich auch den physik. und Elektrochemikern als von Nutzen erweisen wird. Der uns in erster Linie interessierende Abschnitt über allgemeine Chemie ist in sachverständiger Weise von Friedr. Auerbach verfaßt worden.

Die „Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse" von Krüß[5] ist in zweiter, vermehrter Auflage erschienen und wird um so willkommener sein, als die Anwendung dieser hübschen Methoden in den letzten Jahren sich recht eingebürgert hat.

---

1) W. Knapp, Halle a. d. S.
2) Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
3) G. J. Göschen, Leipzig.
4) B. G. Teubner, Leipzig.
5) L. Voß, Hamburg.

Digitized by Google

Von F. W. Henle[1] rührt eine neue und, wie es scheint, sehr brauchbare Anleitung für das org. präparative Praktikum vor, die neben den anderen bewährten Büchern von E. Fischer und Gattermann recht gut bestehen wird.

II. Heterogene Gleichgewichte.

Allgemeines. — Die im vorhergehenden Berichtsjahre[2] von J. A. Muller gegebene Ableitung der Phasenregel ohne Zuhilfenahme thermodynamischer Prinzipien wird von R. Boulouch[3] nicht für einwandfrei gehalten. Einige theoretisierende Betrachtungen C. Raveaus[4] über Stabilität und Verschiebung der Gleichgewichte, sowie über Stabilität und Diffusion und Massenwirkung seien hier nur erwähnt, ebenso der Versuch Raveaus, für die Gesetze von der Störung des Gleichgewichtes mechanische Analogien aufzufinden.

Von J. E. Trevor[5] rührt ein Beweis für die bekannten Bedingungen des thermodynamischen Gleichgewichts und der Stabilität beliebiger Systeme her. Die Einschränkung von W. Gibbs, welcher Vol und Entropie unverändert ließ, ist nicht notwendig.

Einstoffsysteme. — Ein merkwürdiger Fall von Isomerie einer org. Verb., der nicht nur den Organikern schon seit längerer Zeit Schwierigkeiten bereitet hat, ist jetzt in überraschend einfacher Weise aufgeklärt worden. Neben der gewöhnlichen Zimtsäure vom Schmelzpunkte 133° sollten noch drei Isomere von den Schmelzpunkten 68°, 58° und 42° existieren, deren Konfiguration aber mit Hilfe der üblichen stereochemischen Betrachtungen nicht aufzuklären war. Wie jetzt aber E. Bijlmann[6] gezeigt hat, sind die drei letzten Zimtsäuren nur polymorphe Modifikationen, so daß wir es nur noch mit zwei stereoisomeren Zimtsäuren zu tun haben, wie es auch die Theorie verlangt.

O. Hauser und H. Herzfeld[7] haben neben dem bekannten triklinen $K_2Cr_2O_7$ durch Zusatz von Sulfocyankalium zu der über-

---

1) Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.
2) Jahrb. Elch. **15**. 47 (1908).
3) C. r. **149**. 449; vgl. dazu auch C. r. **149**. 1079 und 1377.
4) Ib. **149**. 767, 1093.
5) J. Physic. Chem. **13**. 154.
6) Berl. Ber. **42**. 182, 1027, 1443, 4527, 4657.
7) Z. physik. Chem. **68**. 175.

Digitized by Google

sättigten heißen Bichromatlsg. eine gelbbraune monokline Modifikation erhalten können.

P. Kusnezow[1] hat mehrere labile Modifikationen des Tetrahydrats des $MnCl_2$ und $MnBr_2$ beobachtet.

An einer größeren Anzahl von Beispielen zeigt D. Gernez[2], daß die Gschw. der Umwandlung polymorpher Formen bei tiefen Tempp. außerordentlich langsam sein kann.

Eingehende Betrachtungen über die Stabilitäts- und Umwandlungsverhältnisse der versch. Kristallarten eines Einstoffsystems stellt G. Tammann[3] an. Er stellt der stabilen Form zwei Gruppen instabiler Formen gegenüber, je nachdem sie eine größere oder geringere Dichte als die stabile Form besitzen. Durch genügende Erhöhung des Druckes können die instabilen dichteren Formen in stabile verwandelt werden, während den instabilen Kristallarten mit größerem Vol. überhaupt kein stabiles Zustandsfeld zukommt, solange die Größenbezeichnung ihres Vol. zu dem der stabilen Form mit steigendem Druck sich nicht ändert. Die dichteren instabilen Formen zeigen nun aber bei gewöhnlicher Temp. einen auffallenden Mangel an Umwandlungsfähigkeit, dem aber durch Variation der Tempp. zu begegnen ist. Die Abnahme der Umwandlungsgschw. auf den Gleichgewichtskurven mit der Temp. und die Abnahme des spontanen Umwandlungsvermögens mit der Temp. ermöglichen einerseits die Darst. einer Reihe dichterer Formen bei kleinerem Drucke, anderseits weisen sie den Weg, auf dem es möglich sein muß, die Umwandlung der schon längst bekannten, durch Mangel an Umwandlungsfähigkeit bei niedrigen Tempp. ausgezeichneten Formen, wie des Graphits im Diamant, zu vollziehen.

Tammann zeigt nun die Abnahme der Umwandlungsgschw. auf der Umwandlungskurve des Phenols mit fallenden Tempp. und untersucht den Einfluß des spontanen Bildungsvermögens auf die Stabilität.

An der Hand dieser Betrachtungen stellt nun Tammann durch starke Kompression des gewöhnlichen Phenols die dichtere Form II bei 40° her, was sich an der Druck-Vol-Kurve zu erkennen gab. Dann wurde die Röhre mit dem dichten Phenol II auf —80° abgekühlt und der Druck von 3200 kg auf 300 kg ermäßigt. Eine Umwandlung in Phenol I trat trotz dieses Drucknachlasses nicht ein, so

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 353.
2) C. r. **148**. 1015.
3) Z. physik. Chem. **69**. 569.

Digitized by Google

daß es wahrscheinlich ist, daß man Phenol II bei genügend tiefen Tempp. auch bei dem Drucke von 1 kg metastabil darstellen und erhalten kann. Auf ganz analoge Weise konnte auch Eis III gewonnen werden.

Diese wichtigen Unterss. über das Verhalten der Stoffe bei hohen Drucken hat G. Tammann durch eine schöne Arbeit über die verschiedenen Modifikationen des Eises erweitert.[1] Das gewöhnliche Eis I besitzt ein Vol., das größer als das des Wassers ist, während Eis III ein kleineres Vol. hat. Das Eis III steht mit Eis I bei Drucken von etwa 2200 kg im Gleichgewicht und wandelt sich selbst bei -80^0 in I um, wenn der Druck um 100 bis 200 kg unter den Gleichgewichtsdruck heruntergeht. Wenn aber die Temp. noch weiter sinkt, so nimmt auch die Umwandlungsgschw. ab und bei -190^0 kann man den Druck bis auf Atm-druck erniedrigen, ohne daß sich Eis III in I umwandelt. Auf diese Weise ist es Tammann gelungen, diese instabile Eismodifikation darzustellen.

R. Vogel und G. Tammann[2] haben die niedrigste Temp. zu bestimmen versucht, bei der sich Diamant in Graphit umwandelt. Die ersten Andeutungen einer Umwandlung können schon bei 1000^0 auftreten. Indessen spielt bei dieser Temp. der Zufall eine große Rolle, weil die Zahl der Umwandlungspunkte hier noch außerordentlich klein ist. Bei 1200^0 aber ist die Zahl der Umwandlungspunkte recht erheblich geworden, so daß die Umwandlung im Verlauf von 24 Stunden ziemlich weit fortschreitet.

Wie E. Cohen[3] an der Hand von Beobachtungen v. Haßlingers[4] wahrscheinlich macht, befindet sich „forciertes“ Zinn (gewalztes Zinn, Weißblech, Stanniol) in einem metastabilen Zustande. Impft man derartiges Zinn mit etwas stabilem Zinn, so tritt die „Forcierkrankheit“ auf, indem das metastabile Zinn sich unter Blindwerden, Bröckligwerden usw. in die stabile Form umlagert. Mit der „Zinnpest“ hat die Forcierkrankheit nichts zu tun.

Die allotropen Zustände des Phosphors sind mehrfach untersucht worden. P. Jolibois[5] hat den roten Handelsphosphor durch mehrstündiges Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 400^0 in eine neue Modifikation, den roten „pyromorphen“ P von der Dichte 2,37 verwandelt, was übrigens schon Hittorf beobachtet hatte.

---

1) Z. anorg. Chem. **63**. 285.
2) Z. physik. Chem. **69**. 598.
3) Z. physik. Chem. **68**. 214; Chem. Weekblad **6**. 625.
4) Sitzungsb. Kaiserl. Akad. Wien, Math.-Naturw. Klasse **117**. II 501 (1908).
5) C. r. **149**. 287.

Digitized by Google

E. Cohen und J. Olie jr.[1] halten den weißen und den metallischen P für dynamisch allotrop. Der rote, amorphe P ist eine feste Lsg. des farblosen in dem metallischen P.

Etwas eingehender haben sich A. Stock und Fr. Gomolka[2] mit dem roten, insbesondere dem sog. Hittorfschen P beschäftigt, für den sie mehrere Darst-methoden durchgearbeitet haben.

Ein schon häufig untersuchtes pseudobinäres System hat H. R. Kruyt[3] in eingehender Weise behandelt, indem er im Anschluß an seine Unterss über den Zustand des Schwefels sich nun auch der dynamischen Allotropie des Selens zugewendet hat. Kruyt kommt dabei zu etwas anderen Ergebnissen als R. Marc.[4] Als sichergestellt betrachtet Kruyt folgende allotrope Formen des Selens: 1. glasiges, amorphes Selen. Metastabile, unterkühlte Schmelzen. 2. Graues, kristallinisches Selen. 3. In allen Phasen sind außerdem zwei Selenmodifikationen miteinander im Gleichgewicht, denen nach dem Vorgange von R. Marc die Namen Se_A und Se_B beigelegt werden. 4. Rotes, kristallinisches Selen; eine labile Form, die möglicherweise ebenfalls in zwei Modifikationen auftritt.

Nach den Unterss. Kruyts hat kristallisiertes graues Selen, das nicht höher erhitzt war, als zum Kristallisieren erforderlich ist, ein geringeres spez. Gewicht (4,5 bis 4,6) als Selen, das bis über seinen Schmelzpunkt erhitzt war (spez. Gewicht 4,8). Die Zunahme des spez. Gewichtes beim Erhitzen ist weder dem Entfernen spez. leichterer Verunreinigungen zuzuschreiben, noch der Bildung von kristallisiertem aus amorphem Selen. Selen vom spez. Gewicht 4,8 wandelt sich beim Erhitzen auf etwa 125° in solches vom spez. Gewicht 4,77 um. Im Selen findet eine dynamisch allotrope Umwandlung $Se_A \rightleftarrows Se_B$ statt, die sich bei Temp-erhöhung unter Abnahme des spez. Vol. nach der Seite des Se_B verschiebt. Die von Marc beobachtete Tatsache, daß sublimiertes Selen beim Erwärmen auf 200° eine positive Wärmetönung aufweist, sucht Kruyt durch die Annahme zu erklären, daß im sublimierten Selen ein metastabiler Zustand vorliegt, der erst bei 200° mit merklicher Gschw. unter Energieentw. in einen stabilen übergeht. Unter dem Einfluß des Lichtes nimmt das spez. Vol. des Selens zu; es findet also eine Verschiebung des Gleichgewichtes in der Richtung $Se_B \rightarrow Se_A$ statt. Temp-erhöhung und Belichtung bewirken also im Selen Umwandlungen, die im Gegensatz zu den

1) Chem. Weekblad **6**. 821.
2) Berl. Ber. **42**. 4510.
3) Z. anorg. Chem. **69**. 305.
4) Jahrb. Elch. **14**. 39 (1907).

Digitized by Google

Annahmen Marcs in entgegengesetzter Richtung verlaufen. Nach einer eingehenden Erörterung der Leitf-beobachtungen am Selen stellt Kruyt folgendes qualitative Zustandsdiagramm für das pseudobinäre Selensystem auf (Fig. 1).

Die beiden Pseudobestandteile bilden eine Verb., die aber mit ihren Komponenten in allen Verhältnissen mischbar ist und der ein Maximum der Leitf. entspricht. Die Gleichgewichtskurve $Se_A \rightleftarrows Se_B$ ist durch die Strich-Punktlinie angedeutet und schneidet die Schmelzkurve vielleicht in dem Punkte, der die Zus. der Verb. angibt. Am wahrscheinlichsten dürfte es sein, daß der Schnittpunkt in geringer Entfernung vom Schmelzpunkte der Verb. nach der Seite der Se_B-Achse liegt, da geschmolzene Selenpräparate stets ein sehr niedriges elektrisches Leitv. aufweisen.

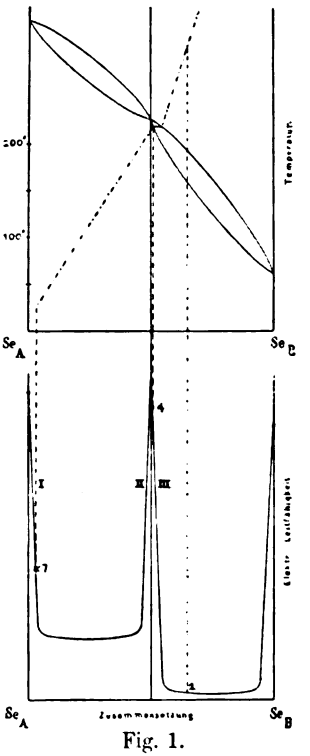


Fig. 1.

Zu seinen Unterss. über die chem. Statik und Kinetik des Schwefels[1] bringt A. Wigand einen Nachtrag[2], in dem er zunächst den Schmelzpunkt des reinen monoklinen Schwefels zu 118,95° bestimmt. Ferner stellt er in der Umgebung dieser Temp. die Gleichgewichtsmengen von unlsl. Schwefel fest, woraus sich dann die Konst. des Gleichgewichtes $S_{unlsl.} \rightleftarrows S_{lsl.}$ ergibt. Die erhaltenen Gleichgewichtskonstt. harmonieren gut mit den schon früher von K. Schaum erhaltenen Werten. Aus der Veränderlichkeit von K mit der Temp. berechnet sich die Umwandlungswärme U des Vorganges $S_{fl.-lsl.} \rightarrow S_{fl.-unlsl.}$ nach der van't Hoffschen Gleichung $\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{U}{RT^2}$ zu -7180 g-kal. pro Mol. S_8. Das Gleichgewicht $S_{lsl.} \rightleftarrows S_{unlsl.}$ verschiebt sich im Lichte zugunsten des $S_{unlsl.}$, und zwar konnte bei Bestrahlung mit einer Bogenlampe bei 118° eine Vergrößerung der Konstt. um 10 % wahrgenommen werden. Zum Schluß konstruiert Wigand einige wertlose Strukturbilder des S_8-Moleküls.

---

1) Jahrb. Elch. **15**. 53 (1908).
2) Z. physik. Chem. **65**. 442.

Digitized by Google

In einer Unters. über die dynamische Allotropie des S hatte H. R. Kruyt[1] dargetan, daß man den Schwefel als ein pseudobinäres System auffassen kann, dessen Komponenten S_λ und S_μ sind. Fügt man noch eine andere Komponente hinzu, so erhält man ein pseudoternäres System, mit dessen Unters. sich Kruyt[2] nun weiter beschäftigt. Nach den Unterss. von Smith besteht frisch kristallisierter S beim Schmelzen in der Nähe von 120° nahezu aus reinem S_λ. Wenn sich demnach beim Zusammenschmelzen dieses Schwefels mit einem anderen Bestandteile X zwei flüssige Phasen bilden, so darf man annehmen, daß S_λ mit X partiell mischbar ist. Die Mischungslücke wird mit steigenden Tempp. meistens kleiner werden, bis der kritische Lsg-punkt erreicht ist. Ein ganz analoges Verhalten wird höchst wahrscheinlich auch das System S_μ-X zeigen, nur daß die kritische Lsg-temp. hier viel höher liegen wird. Aus dem Verhalten der Systeme S_λ-X und S_μ-X läßt sich die ternäre Raumfigur leicht konstruieren. Nun ist aber zu beachten, daß sich die beiden S-Formen leicht teilweise ineinander umwandeln. Diese Gleichgewichtskurve S_λ-S_μ schneidet dann die labile Raumkurve S_μ-S_λ-X und veranlaßt gegebenenfalls eine Entmischung. Für die versch. Fälle der Entmischung, vor allem der zweifachen Entmischung dieser pseudoternären Systeme, stellt Kruyt die versch. möglichen Typen auf und sucht sie durch Versuche zu belegen. Er beschreibt eine Reihe qualitativer Vorversuche, die sich mit der Frage befassen, welche Stoffe ohne chem. Rk. im Temp-intervall 100 bis 200° beschränkte Mischbarkeit mit S aufweisen. Quantitativ wurden dann die Systeme des S mit Benzol, Toluol, m-Xylol und Triphenylmethan untersucht, die sämtlich zweifache Entmischung aufweisen und Beispiele für die entwickelten theoretischen Haupttypen sind.

Bei den Versuchen konnte wiederholt Entmischungsfluoreszenz sowie Mischverzögerung beobachtet werden.

In dieser Abhandlung wurde von der nicht vollkommenen Mischbarkeit von S_λ und S_μ völlig abgesehen. Es ist aber, wie Kruyt in einer dritten Abhandlung[3] über die dynamische Allotropie des Schwefels weiter ausführt, nicht ausgeschlossen, daß Zusatz einer dritten Komponente das Gebiet, innerhalb dessen Entmischung eintritt, ausdehnt. Es entsteht dann in der Raumfigur ein kegelförmiges Gewölbe mit einem ternären kritischen Mischpunkt als Scheitel, wie

1) Jahrb. Elch. **15**. 52 (1908).
2) Z. physik. Chem. **65**. 486.
3) Ib. **67**. 321.

Digitized by Google

Schreinemakers z. B. beim Phenol-Wasser-Aceton beobachtet hat. Setzt man nun voraus, daß in den erörterten Systemen die Möglichkeit einer Entmischung vorliegt, so müßte, wo eine zweifache Entmischung sich in einem unären System nicht realisieren ließ, eine dreifache in einem binären System dann möglich sein, wenn der Entmischungskegel so hoch aufsteigt, daß er von der Gleichgewichtsfläche geschnitten werden kann. Zur Prüfung dieser Anschauungen wurden in dem pseudoternären System Schwefel-Benzoesäure sowohl die Schmelzkurven wie auch die Mischgrenzkurven ermittelt. Der Schmelzpunkt der Benzoesäure ergab sich zu 121,7°. Das Dreiphasengleichgewicht Benzoesäure mit zwei Fl-schichten liegt bei 118,5°. Das Dreiphasengleichgewicht zwischen drei flüssigen Phasen mit 2,2, 2,8 und 82,6% Benzoesäure liegt bei 170°.

Zum Schluß bespricht Kruyt mehrere in letzter Zeit erschienene Arbeiten über den Schwefel in kritischer Weise.

Zweistoffsysteme. — van der Waals hat seine theoretischen Unterss. zur Theorie der binären Gemische fortgesetzt.[1] Eine kurze Wiedergabe ist leider nicht möglich. Im Anschluß an die van der Waalssche Theorie binärer Gemische hat Ph. Kohnstamm[2] eine Unters. über den Verlauf der Isopiesten binärer Gemische veröffentlicht, an die sich eine experimentelle Unters. über die Kondensationserscheinungen bei Gemischen von CO_2 und Urethan mit Rücksicht auf die doppelte retrograde Kondensation von Ph. Kohnstamm und J. Chr. Reeders[3] anschließt.

In einer Unters. über heterogene Gleichgewichte bei diss. Verbb. klassifiziert F. E. C. Scheffer[4] die möglichen Fälle, die beim Schnitt der Dreiphasenlinie fest-flüssig-gasförmig mit der Faltenpunktskurve bei diss. binären Verbb. ohne Minimalfaltenpunktstemp. auftreten können. Von den sechs möglichen Fällen sind drei recht unwahrscheinlich, während eine experimentelle Unters. des Systems NH_3-H_2S auf einen schon von Smits erörterten Fall hindeutet. Vollständig konnte dieses System aber noch nicht durchgearbeitet werden.

Von A. Smits ist eine dasselbe Problem behandelnde rein theoretische, durch mehrere Zustandsdiagramme erläuterte Abhandlung[5]

1) Verslag. Kon. Akad. Wetensch. **17**. 140, 248, 262, 375, 439, 504, 790. 856, 1013.

2) Ib. **17**. 670, 808, 1029.

3) Verslag. Kon. Akad. Wetensch. **17**. 1036.

4) Ib. **18**. 238.

5) Z. physik. Chem. **67**. 454.

Digitized by Google

über die Erscheinungen erschienen, welche auftreten, wenn die Faltenpunktskurve der Dreiphasenlinie einer diss. binären Verb. begegnet.

Derselbe Vf. hat seine bereits im vorigen Berichtsjahre[1] erwähnte Abhandlung über die p-t-x-Raumfigur für ein binäres System, dessen Komponenten in der festen oder flüssig-kristallinischen Phase in allen Verhältnissen mischbar sind, nun auch in deutscher Sprache[2] erscheinen lassen.

A. Keesing[3] hat die Faltenpunktstempp. im System Wasser-Phenol untersucht. Da in diesem System früher ein Maximaldruck in der p-x-Kurve für niedrige Tempp. festgestellt worden war, so war hier eine Minimalfaltenpunktstemp. zu erwarten. Die Versuche wurden in zugeschmolzenen Quarzröhrchen, die in siedendem Benzidin hingen, ausgeführt und ergaben ein deutliches Minimum bei 0,1 Phenol. Die Minimaltemp. war 8° unterhalb der kritischen Temp. des Wassers.

An dieser Stelle mögen auch noch einige schöne Arbeiten aus dem Kältelaboratorium von H. Kamerlingh Onnes erwähnt werden, die z T. mit den theoretischen Arbeiten von van der Waals verknüpft sind. Es wird eingehend[4] die Einrichtung zur Reinigung des Wasserstoffgases mittels flüssigen Wasserstoffes beschrieben. Ferner[5] werden die Isothermen von einatomigen Gasen und ihren binären Gemischen festgelegt. Reines Neon zeigt in der Hg-Pumpe ein eigentümliches orangerotes Leuchten. Der Tripelpunktdruck und der kritische Druck sind 35 cm und 29 Atm. Die Versuche zur Verflüssigung des Heliums[6] wurden wiederholt. Es gelang, den Druck über dem flüssigen He bis auf 2,2 mm zu vermindern, wodurch eine absolute Temp. von unter 2,5°, vielleicht von 2° erreicht wurde.

Einen theoretischen Beitrag zur Kenntnis der Dreiphasenkurve, die den Zusammenhang zwischen Temp. und Druck in Zweikomponentensystemen liefert, wenn eine dissoziable Verb. in festem Aggregatzustande neben Fl. und Dampf existiert, bringt G. H. Leopold.[7] Einen experimentellen Beleg für seine Darlegungen eines binären Systems, bei dem sowohl die Komponenten wie auch die leicht dissozierbare Verb. flüchtig sind, bringt Leopold dann mit einer Unters.[8] des

1) Jahrb. Elch. **15**. 56 (1908).
2) Z. physik. Chem. **67**. 464.
3) Verslag. Kon. Akad. Wetensch. **17**. 458.
4) Ib. **17**. 934.
5) Ib. **18**. 168.
6) Jahrb. Elch. **15**. 55 (1908).
7) Z. physik. Chem. **65**. 428.
8) Ib. **66**. 359.

Digitized by Google

Chloraläthylalkoholats, mit dem sich kurz zuvor van Rossem[1] beschäftigt hatte. Die Form der Schmelzkurve des binären Systems Chloral-Äthylalkohol deutet darauf hin, daß die Verb. selbst in ihrem natürlichen Schmelzpunkte 46,6° nur wenig diss. ist. Die Bestimmung der Siedepunktskurve bewies, daß das unverändert siedende Gemisch die Zus. 50,5 Mol-Proz. Chloral besaß, was auch mit dem Charakter der Dreiphasenkurve übereinstimmt. Die Bestimmung der Dampfdruckkurve erwies sich als scharfes Kriterium für die Reinheit der Verb. Die Bestimmung dieser Kurve und der Dreiphasenkurve ergab, daß der maximale Sublimationspunkt und der Schmelzpunkt so nahe zusammenliegen, daß die Schmelzerscheinungen dieselben waren wie bei einer nichtdiss. Verb. Die beiden Punkte liegen bei 46,6° und 17,5 mm. Die Dreiphasenkurve zeigt im Alkohol- und im Chloralzweige zwei Maxima bei 38° und 41,5° bzw. bei 22,1 mm und 19,8 mm. Das Minimum liegt dicht beim Schmelzpunkt.

In seinem Buche „Die heterogenen Gleichgewichte" hat Bakhuis Roozeboom im II. Teil, S. 328, die Änderungen abgeleitet, welche in den Schmelz- und Siedekurven eines binären Systems auftreten können, wenn die ursprünglich tiefer liegenden Schmelzpunkte der beiden Komponenten höher liegen als die Siedepunkte, so daß Sublimation eintritt. Die dabei möglichen versch. Typen leitet W. P. A. Jonker[2] auf einem einfacheren Wege als Roozeboom an der Hand eines Drahtmodelles ab.

J. J. van Laar bringt zu seinen früheren[3] theoretischen Darlegungen noch einen dritten Teil[4], der sich mit den Schmelz- und Erstarrungskurven der binären Systeme beschäftigt, wenn die feste Phase ein Gemisch der beiden Komponenten ist und wenn eine Verb. zwischen ihnen auftritt.

Im Anschluß an eine Bemerkung van Laars äußert sich dann R. Ruer[5] noch einmal[6] über die Diss. einer im Gleichgewichte befindlichen Verb. und polemisiert gegen van Laar.

Die bisher bekannt gewordenen Zustandsdiagramme binärer Metallegierungen stellt K. Bornemann[7] kritisch gesichtet zusammen, wobei auch die Bestimmungen des spez. Gewichtes, der elektrischen Leitf., des elektrolytischen Potentials herangezogen und verwertet werden.

1) Jahrb. Elch. **15**. 47 (1908).
2) Z. physik. Chem. **66**. 300.
3) Jahrb. Elch. **15**. 56 (1908).
4) Z. physik. Chem. **66**. 197.
5) Z. physik. Chem. **66**. 633.
6) Jahrb. Elch. **15**. 57 (1908).
7) Metallurgie **6**. 236, 296, 326, 490, 644.

Digitized by Google

Während man in der Zus. der Eutektika bisher, wenn man von der ursprünglichen Meinung Guthries absieht, keine Regelmäßigkeiten gefunden hat, kommt A. Gorbow[1] zu einem ganz anderen Ergebnisse. Er glaubt die Zus. der meisten Eutektika durch einfache chem. Formeln ausdrücken zu können, die sowohl dem Gesetz der konstanten Zus. als auch der multiplen Proportionen gehorchen. Die stöchiometrische Zus. des Eutektikums des Systems S-P ist dann S_8P_{28}, die des Systems Cd-Tl Cd_9-Tl_{22} usw. Eine derartige Beweisführung ist ohne jeden Wert. Denn bei Zugrundelegen von Verhältniszahlen wie 8:28, 9:22, 5:11, 7:24 usw. lassen sich schließlich alle möglichen Mischungen durch stöchiometrische Formeln wiedergeben. Ein innerer Wert ist ihnen aber nicht zuzuerkennen und man muß die Eutektika nach wie vor als heterogene, mechanische Gemische betrachten.

Die theoretische Form der Abkühlungskurven binärer Gemische hat E. Rengade[2] untersucht. Wenn die Verd-wärme gleich Null ist, die spez. Wärme der Schmelze sich additiv aus den spez. Wärmen der Bestandteile berechnen läßt und die Erniedrigung der Schmelzpunkte der Komponente *B* proportional der molaren Konz. der Komponente *A* erfolgt, so ist die Abkühlungskurve ein Hyperbel.

Bilden sich beim Erstarren der Schmelze Mischkristalle[3], so hat die Abkühlungskurve während des Ausscheidens der Mischkristalle ebenfalls Hyperbelform.

Einen sehr lehrreichen Vortrag über die Konstitution der Metallegierungen hat G. Tammann[4] gehalten, in dem er die Bedeutung des Wärmeinhaltes und der Flächen des Wärmeinhaltes der Legierungen darlegt.

Aus dem Tammannschen Institute in Göttingen sind die metallographischen Mitteilungen 69 bis 72 erschienen. S. Tamaru[5] hat das Zustandsdiagramm der Legierungen des Siliciums mit Sn, Pb und Tl, R. Vogel[6] die mit Mg aufgenommen. Flüssiges Si und flüssiges Tl sind miteinander nicht mischbar und bilden keine Verb. miteinander, ebensowenig wie Sn und Pb mit Si, während im System Mg-Si die Verb. Mg_2Si mit dem Schmelzpunkt 1102° auftritt. Die entsprechenden eutektiken Tempp. liegen mit 42 und 96 % Mg bei 950° und 650°. Nach S. Tamaru[7] sind flüssiges Ca und flüssiges

1) J. Russ. Physik.-Chem. Ges. **41**. 1241.
2) C. r. **149**. 782; J. chim.-phys. **8**. 42.
3) Ib. **149**. 990.
4) Z. Elch. **15**. 486.
5) Z. anorg. Chem. **61**. 40.
6) Ib. **61**. 46. 7) Ib. **62**. 81.

Digitized by Google

Si in allen Verhältnissen mischbar. Bis etwa 35 % Si scheidet sich praktisch reines Si aus, welches bei 990° mit der etwa 35proz. Si-Schmelze die Verb. $CaSi_2$ bildet. Zwischen Gold und Magnesium bilden sich nach dem von R. Vogel[1] aufgenommenen Zustandsdiagramm die Verbb. AuMg, $AuMg_2$ und $AuMg_3$. Bemerkenswert ist die Neigung zur Bildung von Mischkristallen, die sich auch bei den Legierungen des Au mit Zn und Cd wiederfindet.

Eine eingehende Unters. über die Bildung von Legierungen durch Druck und über die Rk-fähigkeit der Metalle im festen Zustande rührt von G. Masing[2] her, der dabei von älteren Versuchen Springs ausgeht. Es sollte im besonderen die Frage gelöst werden, ob die durch Zusammenpressen von gepulverten Metallen erhaltenen Konglomerate mit denen bei der Kristallisation ihrer Schmelzen gewonnenen identisch sind. Außerdem sollten die Vorgänge bei der Erhitzung der durch Zusammenpressen erhaltenen Konglomerate genauer verfolgt werden.

Nach dem Zusammenpressen des Feilichtes zweier Metalle bestehen die so erhaltenen Preßstücke ausschließlich aus den Körnern der beiden Metalle. In keinem Falle konnte in einem Preßstück die Anwesenheit von Mischkristallen oder Verbb. festgestellt werden. Dies wurde durch mikroskopische Unters. an den Paaren ZnCd, AgCu, BiTl, SnCu und ZnCu und durch Bestimmung der elektrischen Leitf. am Paare PbTl festgestellt. Der Druck kann also die Bildung von Verbb. oder Mischkristallen zwischen zwei Metallen im festen Zustande nicht herbeiführen. Der Einfluß des Druckes besteht nur darin, daß er eine innige Berührung der beiden Metalle ermöglicht. Zwischen der Struktur der Preßstücke und der Legierungen besteht nur dann kein prinzipieller Unterschied, wenn die Komponenten der Legierung keine Verbb. und keine Mischkristalle zu bilden vermögen.

Wenn die Metalle Verbb., aber keine Mischkristalle zu bilden vermögen, kann man dies schon an der Struktur der Preßstücke erkennen, da die versch. Körner dann durch eine mol. Schicht der Verb. voneinander getrennt sind, wie an den Metallpaaren Mg-Pb, Mg-Sn, Mg-Zn und Mg-Sb nachgewiesen wurde. Bilden die Metalle Mischkristalle, so tritt zwischen ihnen im festen Zustande Diffusion ein, die bei einigen Metallpaaren, wie Bi-Tl und Pb-Tl, schon bei Zimmertemp. mit merklicher Gschw. erfolgt. Mit steigender Temp. wächst sie sehr schnell an. Mit fortschreitender Diffusion nähert sich der

1) Z. anorg. Chem. **63**. 169.
2) Ib. **62**. 265; Z. Elch. **15**. 447.

Digitized by Google

Zustand des Preßstückes allmählich dem Gleichgewichtszustande. Durch genügend lange Erhitzung des Preßstückes im festen Zustande kann seine Struktur mit derjenigen der zusammengeschmolzenen Legierung identisch werden.

Durch die Struktur der Preßstücke sind auch die bei ihrem Erhitzen sich abspielenden Prozesse und damit die Gestalt der Erhitzungskurven in der Hauptsache bestimmt. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Preßstücken und den zusammengeschmolzenen Legierungen besteht darin, daß die Vorgänge in den Preßstücken irreversibel sind. Deshalb kann man bei demselben Preßstück nicht zweimal dieselbe Erhitzungskurve erhalten.

Bemerkenswert ist, daß man mit Hilfe der elektrischen Leitf. nachweisen kann, wie Thallium und Blei schon bei gewöhnlicher Temp. ineinander diffundieren.

Um die Natur der Blei-Palladiumlegierungen zu erkennen, haben N. A. Puschin und N. P. Paschsky[1] die elektrischen Potentiale dieser Legierungen in Bleinitratlsgg. gegen reines Pb gemessen. Legierungen mit weniger als 33 Atomproz. Pd haben ein Potential, das dem des reinen Pb sehr nahe kommt. Dagegen weisen Legierungen mit mehr als 33 Atomproz. Pd eine recht erhebliche Potentialdifferenz, ungefähr 600 Millivolt, auf, so daß man die Existenz einer Verb. $PdPb_2$ annehmen muß.

Auf ganz analoge Weise haben N. A. Puschin und P. N. Laschtschenko[2] in den Platin-Bleilegierungen die Verbb. $PtPb_2$ und PtPb nachzuweisen versucht.

Aus den bisherigen Unterss. über die Blei-Zinnlegierungen geht mit Sicherheit hervor, daß die beiden geschmolzenen Metalle vollkommen mischbar sind und daß sie beim Erstarren keine Verbb. ausscheiden. Unentschieden ist es aber bisher, ob die sich ausscheidenden Komponenten rein sind oder geringe Mengen des andern Bestandteils enthalten, ob also Mischkristalle auftreten.[3] Eine auf diesen Punkt gerichtete Unters. von P. N. Degens[4] ergibt nach der thermischen Methode, daß das Eutektikum 24,4 Atomproz. Pb enthält und bei 181° erstarrt, daß die Minimalgrenze der festen Lsg. von Sn in Pb auf 12 Atomproz., die des Pb in Sn auf 0,21 Atomproz. festzusetzen ist. Beim Abkühlen der erstarrten Legierungen konnte bei 146° eine Umwandlung festgestellt werden, die wohl auf das Auf-

1) Z. anorg. Chem. **62**. 360.
2) Ib. **62**. 34.
3) Jahrb. Elch. **15**. 64 (1908).
4) Z. anorg. Chem. **63**. 207.

Digitized by Google

treten einer Verb. zwischen Pb und Sn zurückzuführen ist. Auch dilatometrisch ließ sich dieser Umwandlungspunkt feststellen.

Auch W. Guertler[1] kommt auf Grund des bisher vorliegenden Versuchsmaterials zu dem Schlusse, daß zwischen dem thermoanalytischen Verhalten und der elektrischen Leitf. Widersprüche vorliegen, die wohl auf Mischkristallbildung zurückzuführen sind.

Bei der Aufstellung des Schmelzdiagrammes des Systems Mg-Au findet G. G. Urasow[2] die Verbb. Mg_3Au, Mg_5Au_2, Mg_2Au und MgAu.

B. E. Curry[3] hat die Zustandsdiagramme einiger Zinklegierungen neu aufgenommen. Das Zustandsdiagramm des Systems Zn-Sb ist fast dasselbe, welches S. F. Zemczuczny[4] erhalten hatte. Sn nimmt bei 180° bis zu 7 % Zn auf, Zn bei 217° bis zu 4 % Cd und Cd bei 217° bis zu 5 % Zn. Zn und Pb lösen sich im geschmolzenen Zustande nur unvollkommen ineinander auf. Die kritische Lsg-temp. ist 920°, bei dem sich ähnlich verhaltenden Systeme Zn-Bi ist die kritische Lsg-temp. ungefähr 820°.

Bei der Aufstellung des Schmelzdiagrammes des Systems Pt-Sb haben K. Friedrich und A. Leroux[5] eine Verb. $PtSb_2$ vom Schmelzpunkte 1226° aufgefunden, ferner noch die Verbb. SbPt und Pt_5Sb_2.

Das System C-Fe ist in diesem Berichtsjahre wiederholt eingehend diskutiert worden, so von H. M. Howe[6], von W. Kurbatow[7], von W. H. Hatfield[8], recht eingehend auf experimentellem Wege von N. Gutowsky.[9] Einen ganz ausgezeichneten Vortrag über die Entw. des Zustandsdiagramms der Eisenkohlenstofflegierungen hat F. Wüst[10] gehalten. Er diskutiert darin die bisher aufgestellten Diagramme und faßt seine und seiner Schüler Unterss. in folgender Fig. 2 zusammen.

Er stellt zum Schluß seines Vortrages folgende Thesen auf. Flüssiges Eisen enthält den Kohlenstoff praktisch nicht in elementarer Form, sondern als Carbid gelöst. Die Garschaumbildung beruht auf der Zers. des aus der flüssigen Legierung auskristallisierten

1) Z. Elch. **15**. 125, 953.
2) Z. anorg. Chem. **64**. 375.
3) J. Physic. Chem. **13**. 589.
4) Jahrb. Elch. **13**. 89 (1906).
5) Metallurgie **6**. 1.
6) Ib. **6**. 65.
7) J. Russ. Physik.-Chem. Ges. **41**. 1.
8) Metallurgie **6**. 358.
9) Ib. **6**. 731.
10) Z. Elch. **15**. 565; Metallurgie **6**. 512.

Digitized by Google

Carbids. Für die Erstarrungsvorgänge im System Eisen-Kohlenstoff sind die Gleichgewichtskurven, die nur dem stabilen System angehören, nicht maßgebend. Die Graphitbildung beruht auf der Zers.

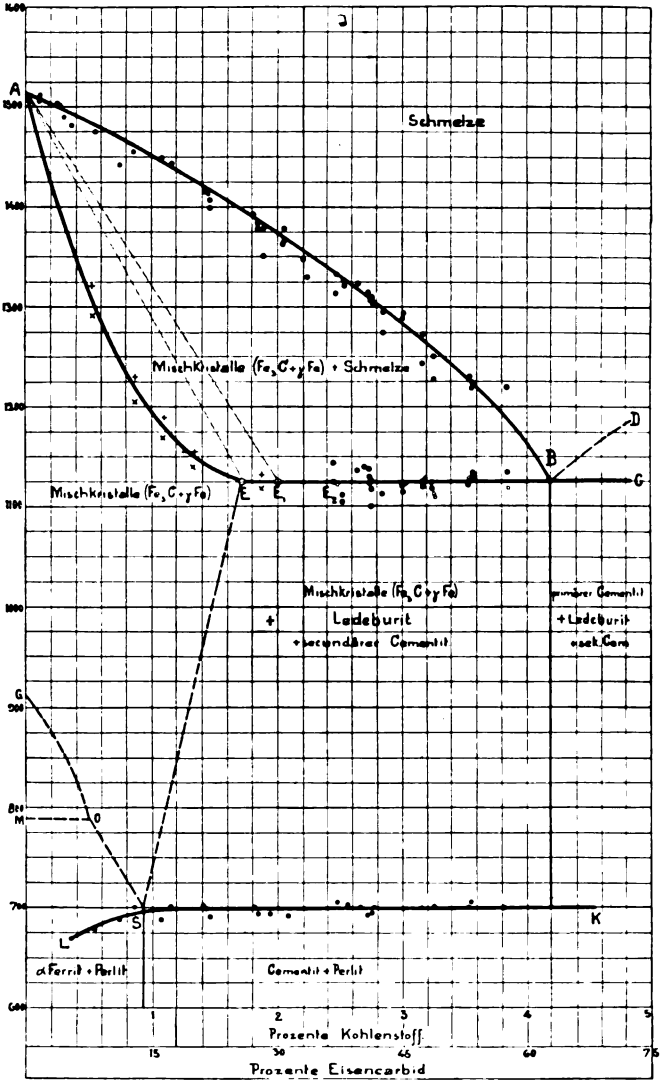


Fig. 2.

des ausgeschiedenen Carbids. Die Graphitbildung erfolgt auch im reinen System Fe-C. Die Einwirkung von Fremdkörpern ist eine direkte und indirekte. Die direkte Einwirkung besteht darin, daß sie einen Bestandteil des Carbids selbst ausmachen und die Zerlegungs-

Digitized by Google

gschw. vergrößern, wie Si, Ni, Al, oder verringern wie Mn, Cr, Wo. Die indirekte Einwirkung besteht darin, daß die Lsl-linien des Eisencarbids im festen oder flüssigen Eisen verschoben, und dementsprechend die Mengen ausscheidenden freien Carbids größer oder geringer sind. In der festen Legierung erfolgt durch Wärmezufuhr eine Zerlegung des Carbids. Die Wirkung der Fremdkörper auf die Bildungstemp. der Temperkohle beruht auf denselben Ursachen wie die Graphitbildung.

Gegen die Wüstschen Ausführungen polemisiert E. Heyn[1] in einigen unwesentlichen Punkten.

Den von F. Wüst kurz gestreiften Einfluß von Fremdkörpern auf das Zustandsdiagramm der Fe-C-Legierungen behandelt dann sehr eingehend sein Mitarbeiter P. Goerens.[2] Obwohl es sich hier um ternäre Systeme handelt, sollen sie des Zusammenhanges wegen gleich im Anschluß an die Fe-C-Legierungen erwähnt werden. Goerens arbeitet unter Benutzung des bekannten Dreistoffsystems Pb-Sn-Bi als Beispiel eine körperliche Darst. für ternäre Zustandsdiagramme aus, die dadurch erfolgt, daß man das Zustandsdiagramm durch eine Schar von Flächen schneidet, welche senkrecht zur Konzebene liegen. Zeichnet man die hierdurch entstehenden Teildiagramme auf eine durchsichtige Platte, etwa Zelluloidblätter oder präparierte Glasplatten auf, so erhält man ein Raumgebilde, aus dem die versch. Zustandsräume deutlich zur Anschauung gelangen. Auf diese Weise wurde das Zustandsdiagramm der Fe-Mn-C-Legierungen ausgearbeitet und zur Darst. gebracht. Es wurde ferner festgestellt, daß das ternäre System Fe-P-C sich ähnlich wie das System Pb-Sn-Bi verhält, wenn man annimmt, daß als Bestandteile Eisen, Eisenphosphid und Eisencarbid auftreten.

Alle ternären Legierungen des Fe können nach zwei Typen erstarren. 1. Typus: Fe-Mn-C. Dieser Typus zeichnet sich dadurch aus, daß das dritte, dem Mn entsprechende Element sowohl mit dem γ-Eisen als auch mit dem Eisencarbid feste Lsgg. bilden kann, so daß dasselbe bei der Kristallisation sich in die beiden Gefügebestandteile verteilt. Nach diesem Typus erstarren folgende Systeme: Fe-Mn-C, Fe-Cr-C, Fe-Wo-C, Fe-Ni-C, Fe-Si-C. 2. Typus: Fe-P-C. Bei diesen Legierungen, welche alle eine chem. Verb. mit dem Fe bilden, ist letztere in dem Eisencarbid unlsl., in dem γ-Eisen ganz oder meist nur teilweise lsl. Nach diesem Typus erstarren folgende Systeme: Fe-P-C, Fe-Sn-C, Fe-As-C, Fe-Sb-C.

1) Z. Elch. **15**. 782; dazu F. Wüst, daselbst 965.
2) Ib. **15**. 617; Metallurgie **6**. 531.

Digitized by Google

In einer größeren Abhandlung faßt H. Pélabon[1] seine früheren Unterss. über die Systeme versch. Metalle mit S, Se und Te zusammen. Neu ist die Schmelzkurve des Systems Au-Te[2], in der ein Maximum bei 472° auftritt, das der Verb. Au_2Te_4, dem Calaverit, entspricht. Mit S und Se vereinigt sich Au nicht. Im System Pb-Te tritt ebenfalls ein Maximum bei 860° auf, der Verb. PbTe entsprechend. Die Gemische von As mit S und mit Se geben beim Schmelzen nur glasige Massen. Das System S-As ist auch von W. P. A. Jonkers[3] untersucht worden. Aus den Schmelz- und Siedekurven geht hervor, daß eine Verb. As_2S_2 existiert, die nicht nur in der Dampfphase, sondern auch im flüssigen Zustande teilweise diss. ist und daß die Verb. As_2S_3 undiss. abdestillieren kann. Über das Bestehen von As_2S_5 erhält man keine bestimmte Andeutung.

Die Zustandsdiagramme des Zinns mit S, Se und Te, die bereits von Pélabon berührt worden sind, haben von W. Biltz und W. Mecklenburg[4] eine eingehende Bearbeitung erfahren. Sie finden die Verbb. SnS, SnSe und SnTe mit den Schmelzpunkten 882°, 861° und 800°.

G. Pellini[5] hat die Schmelzkurven der Mischungen HgSe-Se und HgTe-Te untersucht, aber nur ein Eutektikum aufgefunden.

Die Konstitution des Kupfersteins haben sowohl Baikow und Troutnew[6] wie auch K. Bornemann und F. Schreyer[7] aufzuklären versucht, indem sie das System Cu_2S-FeS untersuchten. Aus der Schmelzkurve ergibt sich die wahrscheinliche Existenz der Verbb. $(Cu_2S_2)\cdot(FeS)$, $(Cu_2S)_3(FeS)_2$ und $(Cu_2S)\cdot(FeS)_2$ oder $(Cu_2S)_2(FeS)_5$.

Nach G. Pellini[8] sind Se und Te isomorph und ebenso auch S und Te, da diese Elemente miteinander Mischkristalle zu bilden vermögen. Verbb. zwischen S und Te sind nach der Erstarrungspunktkurve nicht vorhanden.

A. H. W. Aten[9] hat die Schmelzkurve des Systems $SbCl_3$-$SbCl_5$ festgelegt und nur zwei Äste gefunden, die sich im eutektischen Punkte mit etwa 4% $SbCl_3$ bei 2° schneiden. Der Verlauf des einen Kurvenastes, der aus zwei stärker und einem dazwischen

1) Ann. chim. phys. [8], **17**. 526.
2) C. r. **148**. 1176.
3) Z. anorg. Chem. **62**. 89.
4) Ib. **64**. 226.
5) Atti R. Accad. Lincei [5], **18**. II, 211.
6) Revue de Métallurgie **1909**. 519.
7) Metallurgie **6**. 619.
8) Atti R. Accad. Lincei [5] **18**. I, 701, **18**. II, 19.
9) Z. physik. Chem. **68**. 39.

Digitized by Google

liegenden schwächer geneigten Teile besteht, deutet auf das Auftreten der endothermen Verb. $SbCl_4$ hin, die sich mit den Komponenten $SbCl_3$ und $SbCl_5$ vollständig mischt.

W. Herz hält das von ihm in Gemeinschaft mit Guttmann[1] gefundene Zustandsdiagramm des Systems Bi-$BiCl_3$ und Bi-$BiBr_3$ gegenüber der Polemik Egginks[2] aufrecht.[3]

S. Zemczuczny und J. Schepelew[4] haben auf thermo-analytischem Wege die Existenz der Verbb. Co_2P vom Schmelzpunkt 1386° sichergestellt. Das Eutektikum mit Co erstarrt bei 1022°, bei 920° findet eine Umwandlung statt.

Das Schmelzdiagramm des Systems $MgSO_4$-Na_2SO_4 ist von A. S. Ginsberg[5] aufgenommen, nachdem auch R. Nacken dieses System behandelt hat.[6] Die Ergebnisse sind nur unwesentlich anders. J. d'Ans[7] hat die Existenzgebiete der Doppelsalze aus Calciumsulfat einerseits und Na-, K-, NH_4- und Rb-Sulfat anderseits zwischen 0° und 100° festgelegt. Ferner untersuchte er die Beeinflussung der Lsl. des Syngenits durch versch. Elektrolyte und Rohrzucker bei 25°.

Das System K_2SO_4-KF hat B. Karandejew[8] untersucht. Der Schmelzpunkt des K_2SO_4 ist 1074°, ein Umwandlungspunkt liegt bei 599°, während KF bei 867° schmilzt. Aus dem Zustandsdiagramm ergibt sich die Existenz einer Verb. K_2SO_4-KF, die bei 887° schmilzt und bei 578° in ihre Komponenten zerfällt.

Eine sehr inhaltsvolle Unters. über die Schmelzen der Chloride der Alkalimetalle rührt von S. Zemczuczny und F. Rambach[9] her. Die Schmelzkurven der Systeme LiCl-KCl, LiCl-CsCl, LiCl-RbCl, NaCl-RbCl und NaCl-CsCl weisen ausgeprägte eutektische Punkte auf, während die Systeme KCl-RbCl, KCl-CsCl, LiCl-NaCl, RbCl-CsCl eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen miteinander bilden. Diese Verschiedenheit der Gruppe Li-Na gegenüber der Gruppe K-Rb-Cs tritt ja auch noch in vielen anderen Eigenschaften zutage. Aus den Erstarrungsdiagrammen

1) Jahrb. Elch. **14**. 59 (1907).
2) Ib. **15**. 58 (1907).
3) Z. anorg. Chem. **61**. 119.
4) Ib. **64**. 245.
5) Ib. **61**. 122.
6) Jahrb. Elch. **15**. 74 (1908).
7) Z. anorg. Chem. **62**. 129.
8) Centralblatt f. Miner. u. Geol. **1909**. 728.
9) J. Russ. Physik.-Chem. Ges. **41**. 1785.

Digitized by Google

wurden dann die mol. Gefrierpunktserniedrigungen der Chloride, die miteinander keine Mischkristalle bilden, zu 4,0 bis 4,9° und aus diesen Werten und den Schmelztempp. der Chloride die mol. Schmelzwärmen berechnet:

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
T	887°	1092°	1063°	999°	919°
MQ	3655	5674	4693	4594	4044 Cal.

Die festen Lsgg. der Alkalichloride sind instabil und zerfallen unter Wärmeabgabe, die man aus den Lsg-wärmen der Mischkristalle und der Bestandteile bestimmen kann. Die entsprechenden Bildungswärmen ergaben sich: für 0,5 KCl + 0,5 NaCl zu — 1046 cal, für 0,5 KJ + 0,5 NaJ zu — 628 cal, für 0,5 KBr + 0,5 NaBr zu — 712 cal, für 0,5 KJ + 0,5 KBr zu — 580 cal, für 0,25 KCl + 0,75 RbCl zu — 190 cal und für 0,5 KCl + 0,5 KBr zu — 820 cal.

N. Parravano und G. Calcagni[1] haben die Schmelzdiagramme der Systeme KPO_3-$K_4P_2O_7$ und $NaPO_3$-$Na_4P_2O_7$ aufgenommen, ohne aber die gesuchten Polyphosphate finden zu können.

In seinem Jahresberichte aus dem geophysik. Laboratorium verweist A. L. Day[2] auf eine Unters. von E. S. Shepherd und G. A. Rankin[3] aus diesem Institute über die binären Systeme von Tonerde mit Kieselsäure, Kalk und Magnesia. SiO_2 und Al_2O_3 bilden beim Erstarren der Schmelze die Verb. Al_2SiO_5, den Sillimanit, CaO und Al_2O_3 bilden die Verbb. $3CaO \cdot Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ vom Erstarrungspunkt 1387°, $CaO \cdot Al_2O_3$ von 1587° und $3CaO \cdot 5Al_2O_3$. Im Portlandzement kommt wahrscheinlich nur die Verb. $3CaO \cdot Al_2O_3$ vor. MgO und Al_2O_3 bilden die Verb. $MgO \cdot Al_2O_3$.

H. C. Cooper, L. J. Shaw und N. E. Loomis[4] haben das System PbO-SiO_2 untersucht und bei den Erhitzungskurven Knicke beobachten können, aus denen sich das Auftreten der Verbb. $2PbO \cdot SiO_2$ und $PbO \cdot SiO_2$ ergibt. Die erste Verb., das Bleiorthosilikat, schmilzt bei 746°, das Metasilikat bei 766°, PbO bei 888°.

Über binäre Systeme aus Silikaten berichtet R. C. Wallace.[5] Obwohl das Lithiumsilikat mineralogisch ohne Interesse ist, hat er es doch ebenfalls untersucht, da es sich im Gegensatz zu den anderen Alkalisilikaten durch hohes Kristallisationsvermögen auszeichnet. Die Ergebnisse der Unters. sind in folgender Tabelle enthalten.

---

1) Z. anorg. Chem. **65**. 1.
2) Yearbook of the Carnegie Institution of Washington **7**. 97.
3) Sill. S. [4] **28**. 293.
4) Berl. Ber. **42**. 3991.
5) Z. anorg. Chem. **63** 1.

Digitized by Google

Silikatpaar	Mischbarkeit im krist. Zustande	Eutektikum	Eutekt. Temp.
$Na_2SiO_3 - CaSiO_3$	Mischungslücke von 70 bis 80% $CaSiO_3$	70 Gew.-% $CaSiO_3$	1140°
„ $- SrSiO_3$	Vollständig mischbar	—	—
„ $- BaSiO_3$	„ „	—	—
„ $- Li_2SiO_3$	„ „	—	—
„ $- MgSiO_3$	Mischkristalle von 0 bis 10 und 90 bis 100% $MgSiO_3$	—	—
$K_2SiO_3 - Li_2SiO_3$	Mischkristalle von 60 bis 100% Li_2SiO_3	—	—
$Li_2SiO_3 - CaSiO_3$	Mischungslücke von 25 bis 84% $CaSiO_3$	50%	979°
„ $- MgSiO_3$	Mischungslücke von 50 bis 75% $MgSiO_3$	55%	876
„ $- BaSiO_3$	Mischungslücke von 35 bis 92% $BaSiO_3$	78%	880
„ $- SrSiO_3$	Mischungslücke von 22 bis 92% $SrSiO_3$	60%	1000

Die Tammannsche Regel von der Konz. der gesättigten Mischkristalle zweier Metalle scheint bei den Silikaten nicht immer zuzutreffen, da in einzelnen Fällen der gesättigte Mischkristall der Komponente mit höherem Schmelzpunkt durchaus nicht immer mehr von der leichtschmelzenden Komponente enthält als der Mischkristall der leichtschmelzenden Komponente von der schwerschmelzenden Komponente.

Neben diesen binären Systemen wurde dann noch das Dreistoffsystem $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ untersucht. Es konnten die Gebiete, wo Kristallisation aus dem Schmelzfluß ohne Zuhilfenahme von Mineralisatoren stattfindet, in erster Annäherung festgelegt werden. Die Kristallarten, auf welche Wallace bei der Unters. der angegebenen Schnitte traf, sind Korund, Sillimanit, Nephelin und Na_2SiO_3. Korund bildet Mischkristalle mit Na_2O, Sillimanit kristallisiert mit Überschuß von SiO_2 und Al_2O_3, Nephelin mit Überschuß von SiO_2, $NaAlO_2$ und Al_2O_3 und schließlich nimmt Na_2SiO_3 bei seiner Kristallisation SiO_2 auf und wahrscheinlich auch Al_2O_3. Da ein großer Teil dieser ternären Schmelzen auch bei langsamer Abkühlung nicht zur Kristallisation zu bringen war, wurden einige Versuche mit Mineralisatoren unternommen. Die Kristallisation von Albit- und Nephelinglas unter dem Einfluß von Na_2WoO_4 bei 950° findet an der Oberfläche zwischen dem Glas und dem Mineralisator statt. Durch den Mineralisator wird in diesem Falle das Kristallisations-

Digitized by Google

vermögen stark vergrößert, die Kristallisationsgschw. aber wenig verändert.

Den kryohydratischen Punkt des Systems H_2O-NaCl hat C. Matignon[1] neu bestimmt und zu 30,7 Teilen NaCl auf 100 Teile Wasser und $-21{,}3^0$ gefunden.

H. Hartley und W. H. Barrett[2] haben die Erstarrungskurve der Systeme Na_2SO_3-H_2O und $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$-H_2O festgelegt.

D. Gernez[3] hat sich mit der Umwandlung beschäftigt, welche Natriumsulfatheptahydratkristalle durch Berührung mit dem stabileren Dekahydrat erleiden. In sehr gezwungener Weise nimmt er an, daß das Opakwerden der ursprünglich klaren Heptahydratkristalle darauf beruht, daß die in diesen Kristallen eingeschlossene Mutterlauge in Berührung mit dem Dekahydrat kristallisiert. Dann soll das Hepta- neben dem Dekahydrat bestehen. Die ältere Erklärung des Opakwerdens, die einfach eine Umwandlung des Heptahydrats in das Dekahydrat annimmt, ist doch wohl vorzuziehen.

Sehr eingehend ist das System Na_2SO_4-H_2O dann von A. Smits und J. P. Waite[4] untersucht worden. Zwischen den Versuchstempp. 19,1 und 365^0 treten folgende feste Phasen auf: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, Na_2SO_4 rhomb. und Na_2SO_4 monokl. Der Umwandlungspunkt für diese beiden Anhydride liegt bei 235^0. Es wurden die Zustandsdiagramme dieser versch. Systeme bestimmt. Bemerkenswert ist, daß die Schmelzlinie des rhombischen Anhydrids im *Tx*-Diagramm retrograd verläuft, also eine Minimalkonz. an Salz in der Lsg. aufweist. Bei der Umwandlungstemp. 235^0 geht die Schmelzlinie in die retrograde Schmelzlinie des monoklinen Na_2SO_4 über. Demnach muß die Lsl. dieses Salzes mit steigender Temp. abnehmen. Eine 6,39 mol-proz. Lsg. zeigte mit wachsender Temp. retrograde Erstarrung als rhombisches Na_2SO_4.

Um die zurücklaufende Schmelzlinie erklären zu können, nimmt A. Smits[5] an, daß sich beim Auflösen des Anhydrids ein Hydrat bildet und daß diese Hydratbildung mit steigender Temp. geringer wird. Ganz analog soll sich auch das monokline Salz unter Hydratbildung lösen.

Die Gefrierpunktskurven der Systeme HCl-H_2O und NH_3-H_2O hat Fr. F. Rupert[6] festgelegt und aus den auftretenden Maximis auf

1) C. r. **148**. 550; Bull. soc. chim. [4] **5**. 476.
2) J. Chem. Soc. **95**. 1178.
3) C. r. **149**. 77; Ann. chim. phys. **18**. 124.
4) Verslag. Kon. Akad. Wetensch. **18**. 225.
5) Ib. **18**. 294. 6) J. Am. Chem. Soc. **31**. 851, 866.

Digitized by Google

die Existenz der Verbb. $HCl \cdot 3H_2O$, $HCl \cdot 2H_2O$, $HCl \cdot H_2O$ und $NH_3 \cdot H_2O$ und $2NH_3 \cdot H_2O$ geschlossen. Daß die thermoanalytische Methode zur Auffindung von Verbb. recht geeignet ist, zeigt ein Vergleich der Ergebnisse dieser netten Unters. mit den Ergebnissen einer Arbeit von E. Baud und L. Gay[1], welche aus der Wärmetönung beim Mischen der Bestandteile auf die Existenz der Verbb. schließen wollten.

H. Faucon[2] hat seine Unterss. über die Hydrate der Fettsäuren fortgesetzt[3] und das System Wasser-n-Buttersäure thermoanalytisch untersucht, aber kein Maximum in der Erstarrungskurve gefunden. Die kritische obere Lsg-temp. liegt bei — 8°. Nur Lsgg. mit mehr als 60% Säure bilden ein eutektisches Gemisch von der Zus. $C_3H_7 \cdot COOH + 0{,}7H_2O$ und von der Erstarrungstemp. — 13,4°. Das Auftreten zweier flüssiger Phasen bringt in das Zustandsdiagramm natürlich eine kleine Komplikation hinein, die sich aber durch genauere Festlegung der Lsl-kurve unterhalb des kritischen Punktes leicht beheben läßt.

Die Schmelz- und Erstarrungskurven der binären und ternären Gemische der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure haben E. Carlinfanti und M. Levi-Malvano[4] untersucht. Wie zu erwarten war, bilden diese chem. so ähnlichen Substanzen feste Lsgg. miteinander.

Eine Unters. von E. Baud[5] über das System Wasser-Pyridin soll hier nur erwähnt werden, da die darin enthaltenen Beobachtungen sich als teilweise unrichtig erwiesen haben.

Das System AgCl-Pyridin haben L. Kahlenberg und W. J. Wittich[6] untersucht. Die Lsl-kurve zeigt bei — 56°, — 22° und — 1° Knicke. Den Bodenkörpern entsprechen die Verbb. $AgCl \cdot 2$ Pyridin unterhalb — 22°, $AgCl \cdot 1$ Pyridin zwischen — 22° und — 1°, während unterhalb — 56° AgCl und festes Pyridin vorhanden ist.

Um festzustellen, ob HBr und Br eine Verb. HBr_3 od. dgl. bilden, haben E. H. Büchner und B. J. Karsten[7] die Schmelzkurve dieses Systems bestimmt, ohne eine Andeutung für eine derartige Verb. zu finden.

---

1) C. r. **148**. 1327; Ann. chim. phys. [8] **17**. 398.
2) Jahrb. Elch. **15**. 76 (1908).
3) C. r. **148**. 1189.
4) Gaz. chim. **39**. II, 353, 375.
5) C. r. **148**. 96; Bull. Soc. chim. [4] **5**. 1022.
6) J. Physic. Chem. **13**. 421.
7) Verslag. Kon. Akad. Wetensch. **17**. 500.

Digitized by Google

In einer recht hübsch ersonnenen Apparatur ermittelt G. Baume[1] die Erstarrungstemp. binarer Gemische, die erst bei tieferen Tempp. erstarren. Im System Methyläther-Chlorwasserstoff konnten zwei Maxima bei —94° und —102° ermittelt werden, die den Verbb. $(CH_3)_2O \cdot HCl$ und $(CH_3)_2O \cdot 4HCl$ entsprechen. Im System $(CH_3)_2O$-SO_2 konnte die Verb. $(CH_3)_2O \cdot SO_2$ wahrscheinlich gemacht werden. Es wurden folgende Gefrierpunkte gemessen:

HCl —111°, SO_2 —72,3°, CH_3Cl —91,5°, $(CH_3)_2O$ —138,5°.

B. N. Menschutkin hat seine Unterss. über die Verbb. des Jod- und Brommagnesiums mit organischen Stoffen[2] fortgesetzt[3] und zwar hat er die Zustandsdiagramme des MgJ_2 mit dem Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylessigester, mit Äthylameisensäureester und mehreren aromatischen Estern, des $MgBr_2$ und MgJ_2 mit Acetamid, des $MgBr_2$ mit Acetanilid, des $MgBr_2$ und MgJ_2 mit Essigsäureanhydrid, mit Harnstoff und mit Urethan untersucht. Etwas Bemerkenswertes ist dabei nicht gefunden worden.

Dreistoffsysteme. — Von R. Ruer[4] rührt eine theoretische Betrachtung über die unüberschreitbare Linie im Dreistoffsystem[5] her und über ihre Beziehung zum Gesetze der Verb-gewichte. Er untersucht die allgemeinen Bedingungen für das Auftreten der unüberschreitbaren Linie.

E. Jänecke[6] gibt eine eingehende Darst. der Erstarrungsvorgänge ternärer Systeme, wenn die drei unabhängigen Bestandteile isomorph sind, aber im festen und flüssigen Zustande Mischungslücken aufweisen. An diese rein theoretische und systematische, durch viele Zustandsdiagramme erläuterte Abhandlung schließt sich eine kritische Besprechung desselben Vf.[7] über die ternären Legierungen der Metalle Cu, Ag, Cu; Cr, Mn; Fe, Co, Ni; Pd und Pt.

Eine recht eingehende Unters. des Systems Al-Cu-Sn rührt von J. H. Andrew und C. A. Edwards[8] her, nachdem sie vorher an der Hand eigener und fremder älterer Versuche die binären Systeme der drei Bestandteile erörtert haben. Eine ternäre Verb. konnte nicht festgestellt werden.

---

1) C. r. **148**. 1322.
2) Jahrb. Elch. **14**. 75 (1907).
3) Z. anorg. Chem. **61**. 100, 113; **62**. 40, 45, 395.
4) Z. physik. Chem. **68**. 1.
5) W. Ostwald, Lehrb. Allgem. Chem. II, **2**. 991.
6) Z. physik. Chem. **67**. 641.
7) Ib. **67**. 668.
8) Proc. Lond. R. Soc. **82**. A, 568.

Digitized by Google

Die Gleichgewichte zwischen $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 und H_2O bei 30° haben F. A. H. Schreinemakers und P. H. J. Hoenen[1] untersucht. Es treten zwei Doppelsalze auf: $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ und $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$, die beide durch Wasser unter Absch. von Sulfat zersetzt werden. Sie sind nur in Lsgg. beständig, die überschüssiges NH_4NO_3 enthalten. Die Bestimmung der Zus. dieser Salze geschah nach der Restmethode.

F. A. H. Schreinemakers[2] hat auch das System $(NH_4)_2SO_4$-$MnSO_4$-H_2O bei 25° und 50° untersucht. Bei 25° vermag nur das Doppelsalz $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, bei 50° nur das Salz $2MnSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ in Lsg. zu existieren.

Mit dem System FeO-SO_3-H_2O hat sich Fr. B. Kenrick[3] beschäftigt und auf indirektem Wege mehrere slsl. Salze feststellen zu können geglaubt:

$2FeO \cdot 3SO_3 \cdot 2H_2O$, $FeO \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$, $FeO \cdot 4SO_3 \cdot 3H_2O$.

F. K. Cameron und W. O. Robinson[4] haben in dem System Fe_2O_3-N_2O_5-H_2O bei 25° keine bestimmten basischen Ferrisulfate gefunden, nur das normale Salz $Fe_2O_3 \cdot 3N_2O_5 \cdot 18H_2O$, das in Lsgg. von 30 bis 45 % N_2O_5 existenzfähig ist. Bei 55 % N_2O_5 scheint sich ein neues Salz $Fe_2O_3 \cdot 4N_2O_5 \cdot 18H_2O$ zu bilden.

Die Gleichgewichtsverhältnisse des ternären Systems $(CH_3CO)_2O$-Na_2O-H_2O bei 30° hat M. Dukelski[5] untersucht. In stabiler Form existieren hier nur die Salze

$CH_3COONa \cdot {}^1/_2H_2O$, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, $CH_3COONa \cdot CH_3COOH$ und $CH_3COONa \cdot 2CH_3COOH$.

Von demselben Vf. rührt auch eine Unters. des ternären Systems $(CH_3CO)_2O$-B_2O_3-H_2O bei 30° her.[6] Hier existieren nur die stabilen Phasen $B(OH)_3$, $B_2O_3 \cdot 2(CH_3CO)_2O$ und $B_2O_3 \cdot 3(CH_3CO)_2O$.

In seinen Beiträgen zur Kenntnis des Kleingefüges des Portlandzementes gibt E. Stern[7] ein provisorisches Zustandsdiagramm des Systems CaO-Al_2O_3-SiO_2.

Vier- und Mehrstoffsysteme. — F. A. H. Schreinemakers hat seine Unterss.[8] über die Gleichgewichte in quaternären Systemen

1) Chem. Weekblad **6**. 51.
2) Ib. **6**. 131.
3) J. Physic. Chem. **12**. 693.
4) Ib. **13**. 251.
5) Z. anorg. Chem. **62**. 114
6) Ib. **62**. 118.
7) Z. anorg. Chem. **63**. 160.
8) Jahrb. Elch. **15**. 87 (1908).

Digitized by Google

fortgesetzt und erörtert zuerst einige isotherme Raumkurven von Systemen aus vier Bestandteilen, von denen einer, oder zwei oder auch schließlich drei fest sind, während die übrigen als Lsg-mittel dienen und vollständig mischbar sind. Es werden auch Fälle in Betracht gezogen, bei denen die Komponenten miteinander binäre Verbb. zu bilden vermögen. Zur Erläuterung der versch. Typen werden die Systeme Wasser-Methylalkohol-Äthylalkohol-NH_4NO_3, Wasser-Methylalkohol-Äthylalkohol-KNO_3, Wasser-Äthylalkohol-$AgNO_3$-NH_4NO_3, Wasser-Äthylalkohol-$AgNO_3$-KNO_3 herangezogen.

Die Unters. des quaternären Systems Wasser-$NaCl$-$BaCl_2$-$CuCl_2$ ist noch einmal in deutscher Sprache erschienen.[1] Die Ergebnisse sind durch folgendes Diagramm wiedergegeben (Fig. 3).

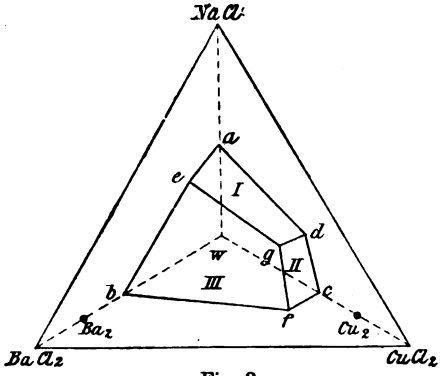


Fig. 3.

Die Figur bezieht sich auf die Gleichgewichtsverhältnisse bei 30°. Es entsprechen wa, wb und wc der gesättigten wäss. Lsg. von $NaCl$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ und $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. In den Punkten e, d und f ist die Lsg. mit je zweien dieser Salze und in g mit allen drei Salzen gesättigt.

Die Unters. von F. A. H. Schreinemakers[2] über die Gleichgewichte in den quaternären Systemen: $CuCl_2$-$BaCl_2$-NH_4Cl-H_2O und $CuSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$-Li_2SO_4-H_2O sind nun auch in deutscher Sprache erschienen.[3]

In Gemeinschaft mit Fräulein W. C. de Baat[4] hat derselbe Vf. das System H_2O-C_2H_5OH-$NaCl$-Na_2SO_4 untersucht, das wegen des möglichen Auftretens von versch. Hydraten des Natriumsulfates Komplikationen bieten konnte. Es werden zuerst die vier ternären Systeme besprochen und dann das quaternäre System bei 15°, bei 25° und jenseits der Umwandlungstemp. 32,5° des Dekahydrates des Na_2SO_4, bei 35° untersucht.

Die Gleichgewichte im System $(NH_4)_2SO_4$-NH_4Cl-C_2H_5OH-H_2O sind von J. P. Wibant[5] bei 30° untersucht worden.

---

1) Z. physik. Chem. **65**. 586.
2) Jahrb. Elch. **15**. 88 (1908).
3) Z. physik. Chem. **66**. 687.
4) Ib. **67**. 551.
5) Chem. Weekblad **6**. 401.

Digitized by Google

F. A. H. Schreinemakers[1] hat auch noch das quaternäre System H_2O-HCl-Na_2O-BaO untersucht. Aus dem Studium der vier ternären Systeme ergibt sich, daß im quaternären Gleichgewichte als Bodenkörper folgende Verbb. auftreten können: $NaOH \cdot H_2O$, $BaO \cdot 2H_2O$, $BaO \cdot 4H_2O$, $BaO \cdot 9H_2O$, $BaCl(OH) \cdot 2H_2O$, NaCl, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2 \cdot H_2O$ und $BaCl_2$. Irgendwelche Komplikationen treten nicht auf.

Die Gleichgewichte in dem quaternären Systeme: $CuSO_4$-$CuCl_2$-$(NH_4)_2SO_4$-NH_4Cl-H_2O hat F. A. H. Schreinemakers[2] untersucht. Quaternär ist das System deshalb, weil je eins der vier Salze durch

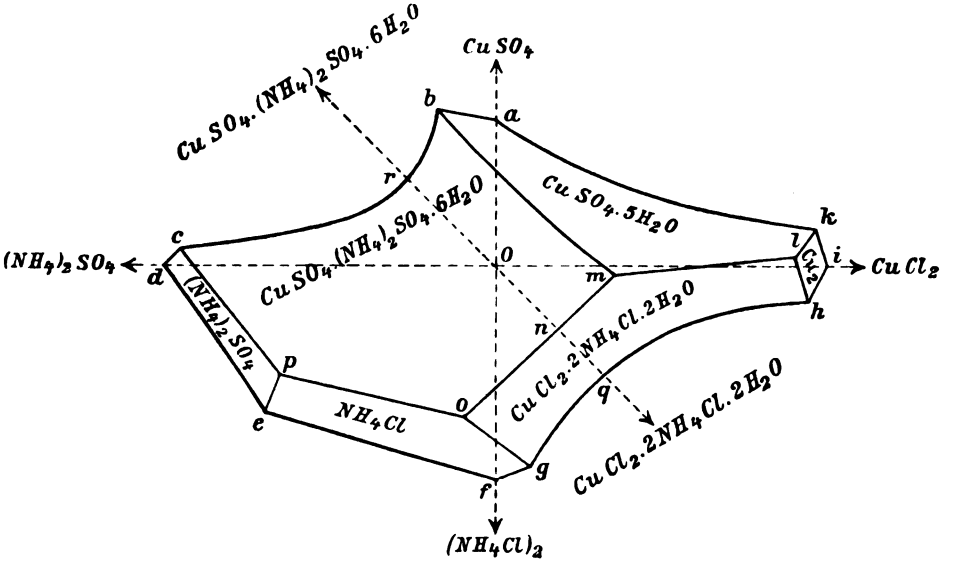


Fig. 4.

die drei anderen gegeben ist. Die Ergebnisse sind durch folgendes Diagramm wiedergegeben, das sich auf 30° bezieht (Fig. 4).

Die Bildung von Konversionssalpeter aus Natronsalpeter und Pottasche haben R. Kremann und A. Zitek[3] vom Standpunkte der Phasenlehre aus betrachtet. Es handelt sich um das reziproke Salzpaar $2\,NaNO_3 + K_2CO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + 2\,KNO_3$, das bei Gegenwart von Wasser ein quaternäres System bildet. An der Hand von Lsl-versuchen werden die Zustandsdiagramme bei 24,2° und 10° aufgestellt. Der technische Prozeß wird dann an der Hand dieser Diagramme diskutiert.

---

1) Z. physik. Chem. **68**. 83.
2) Ib. **69**. 557. 3) W. Mon. **30**. 311.

Digitized by Google

Löslichkeit. — Bestimmungen der Lsl. mit Hilfe des Pulfrichschen Refraktometers hat Y. Osaka[1] auszuführen versucht und den Proz-gehalt x an gelöstem Stoff nach einer empirischen Gleichung zu berechnen gesucht. Ist δ der am Refraktometer abgelesene Wert des Brechungsvermögens des reinen Lsg-mittels, δ' der Wert für die Lsg., so ist $\delta - \delta' = \Delta = ax + bx^2$, wo a und b Konst. sind, die aus mehreren Versuchen bestimmt werden. Der Proz-gehalt x einer Lsg. ergibt sich dann zu $x = \left(-\frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4b} - \Delta}\right)\frac{1}{b}$. Statt dieser quadratischen komplizierten Gleichung schlagen Fr. H. Getman und F. B. Wilson[2] die einfachere Gleichung $x = \frac{N_S - N_W}{a}$ vor, die ebenso genaue Ergebnisse wie die Osakasche Formel liefert, und in der N_W der Brechungskoeff. des reinen Lsg-mittels bedeutet, N_S den einer Lsg., die in 100 ccm x g gelösten Stoffes enthält. In verdünnteren Lsgg. werden übrigens die Resultate beider Formeln recht ungenau.

Der App. von J. Schröder[3] zur Bestimmung der Lsl. eines Stoffes bei der Siedetemp. des Lsg-mittels ist bereits erwähnt worden.[4]

Bei seinen piezochem. Studien über den Einfluß des Druckes auf die Affinität hat E. Cohen in Gemeinschaft mit L. R. Sinnige[5] auch die Wirkung des Druckes auf die Lsl. untersucht. In einem sehr sinnreich konstruierten App. wird eine Lsg. unter Drucken bis 1000 Atm. mittels elektromagnetischer Rührung mit dem betreffenden Salze gesättigt und nach Aufhebung des Druckes schnell analysiert. Untersucht wurden die für Normalelemente wichtigen Salze $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ und $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$.

	Lsl. von $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$	von $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ bei 25°
Druck	g Salz in 100 g Wasser	g Salz in 100 g Wasser
1 Atm.	76,80	57,95
500 „	77,85	57,92
500 „	78,15	57,91
1000 „	78,77	57,55
1000 „	78,68	57,55

Dieselben Vff.[6] haben den Einfluß des Druckes auf die Lsl. auch auf elektromotorischem Wege an einem galvanischen Elemente,

1) Mem. Coll. Eng. Kyoto **1**. 290; Jahrb. Elch **14**. 71 (1907).
2) Am. Chem. J. **41**. 344.
3) Z. analyt. Chem. **48**. 349.
4) Jahrb. Elch. **16**. 20 (1909).
5) Z. physik. Chem. **67**. 432; Z. f. Elektroch. **15**. 600.
6) Ib. **69**. 102.

Digitized by Google

das mit dem zu untersuchenden Salze beschickt war, geprüft. Die Ergebnisse am $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ und $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ sind fast dieselben wie oben.

Werden zwei Lsg-mittel, in denen beliebig viele Stoffe gelöst sind, miteinander in Berührung gebracht, so gleichen sich die Konzz. durch Diffusion allmählich derart aus, daß im Gleichgewichtszustande jede Molekülart ein konstantes Teilungsverhältnis zwischen den einzelnen Lsg-mitteln hat. Es ist ferner bekannt, daß an der Grenzfläche versch. Lsg-mittel das chem. Gleichgewicht in jedem Augenblicke gewahrt bleibt, da im Vergleich zu der Langsamkeit, mit der sich die Diffusionsvorgänge abspielen, sich das Gleichgewicht an der Grenzfläche mit sehr großer Gschw. einstellt. E. H. Riesenfeld und E. Zermelo[1] haben die Frage zu beantworten gesucht, wie groß die Konzz. sind, die sich an der Trennungsfläche einstellen, und in welcher Weise sie sich im Verlaufe des Diffusionsvorganges ändern. Sie kommen zu dem allgemeinen Satze: Schichtet man zwei Lsg-mittel übereinander, in denen beliebig viele Stoffe gelöst sind, so stellt sich an der Trennungsfläche sofort für jeden der gelösten Stoffe eine Konz. μ_1 bzw. μ_2 ein, die durch die Anfangskonzz. in den beiden Lsg-mitteln c_1 und c_2 und die Teilungs- und Diffusionskoefff. k, D_1 und D_2 bestimmt sind. Es ist $\mu_1 = \dfrac{k\left(c_1 + c_2\sqrt{\dfrac{D_2}{D_1}}\right)}{k + \sqrt{\dfrac{D_2}{D_1}}}$, $\mu_2 = \dfrac{c_1 + c_2\sqrt{\dfrac{D_2}{D_1}}}{k + \sqrt{\dfrac{D_2}{D_1}}}$. Diese Konzz. bleiben auch während des Diffusionsverlaufes konstant.

Die Beeinflussung der Lsl. eines slsl. Salzes durch Zusatz von Nichtelektrolyten hat V. Rothmund[2] untersucht. In Anlehnung an die von Nernst und von Jahn erweiterte Theorie der verd. Lsgg. leitet Rothmund in ganz allgemeiner Form die Theorie der Lslbeeinflussung ab und gelangt zu der Gleichung

$$RT \cdot \ln \frac{c_2}{c_2'} = (\alpha_2 + \alpha_{23})(c_2' - c_2) + \alpha_{12}(c_1' - c_1) + \alpha_{24} \cdot c_4.$$

c_1 ist die Konz. des nichtdiss. Salzes, c_2 und c_3 die seiner Ionen in reinem Wasser. c_4 ist die Konz. eines hinzugefügten neutralen Stoffes, der die ersten drei Konzz. herabdrückt auf c_1', c_2' und c_3', wobei zu beachten ist, daß $c_2 = c_3$ und $c_2' = c_3'$ ist. Die versch. α sind kleine, als konstant anzunehmende Größen, welche der gegenseitigen Einwirkung der Molekelarten, deren Indices sie zeigen, Rechnung tragen.

1) Physik. Z. **10**. 958.
2) Z. physik. Chem. **69**. 523.

Digitized by Google

Für den hier in Frage kommenden Fall der slsl. Salze ist nun $c_1 - c_1'$ und $c_2 - c_2'$ sehr klein, außerdem ist c_1 klein gegen c_4. Man erhält also dann durch diese vereinfachenden Annahmen schließlich $\frac{1}{c_4} \cdot \ln \frac{c_2}{c_2'} = \frac{\alpha_{24}}{RT}$. Da die Konz. des diss. Salzes wegen der fast vollständigen Diss. desselben gleich der Gesamtkonz. η gesetzt werden kann, so erhält man $\frac{1}{c_4} \cdot \ln \frac{\eta_1}{\eta_1'} = \frac{\alpha_{24}}{RT}$. Diese Gleichung gilt, wenn die Lsg. an dem slsl. Salze gesättigt ist. Wenn der Nichtelektrolyt aber den Bodenkörper bildet, so erhält man die Beziehung $RT \cdot \ln \frac{\eta_4}{\eta_4'} = \alpha_{14} \cdot c_1 + 2\alpha_{24} c_{21}$ oder vereinfacht $\frac{1}{c_2} \cdot \ln \frac{\eta_4}{\eta_4'} = \frac{2\alpha_{24}}{RT}$. Durch Kombination beider vereinfachten Gleichungen ergibt sich $\frac{2}{c_4} \ln \frac{\eta_1}{\eta_1'} = \frac{1}{c_2} \ln \frac{\eta_4}{\eta_4'}$. Ist die Lsg. an beiden Salzen gesättigt, so wird $c_4 = \eta_4'$ und $c_2 = \eta_1'$ und man erhält die schon früher von Rothmund abgeleitete Beziehung $\frac{i}{\eta_2'} \ln \frac{\eta_1}{\eta_1'} = \frac{1}{\eta_1'} \ln \frac{\eta_2}{\eta_2'}$, in der der van't Hoffsche Faktor i gleich 2 gesetzt werden darf.

Diese Beziehungen wurden am Li_2CO_3, $KBrO_3$, Ag_2SO_4, $KClO_4$ und $Sr(OH)_2$ mit möglichst versch. Zusätzen geprüft. Es tritt in den meisten Fällen eine Verminderung der Lsl. ein, wenn Störungen durch Salz- oder Komplexbildung nicht anzunehmen sind. Die Abhängigkeit der Lsl-änderung von der Konz. des Zusatzes läßt sich nach den Versuchen mit Li_2CO_3 am besten durch die oben abgeleitete Formel $\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta'} = \text{Konst.}$ wiedergeben. Die Lsl. des reinen Li_2CO_3 in Wasser bei 25° wurde zu 0,1687 Mol im Liter gefunden, während Geffcken 0,1707 gefunden hatte. Die Lsl-änderungen des Li_2CO_3 durch Zusatz von Nichtelektrolyten versch. Konz. sind in nebenstehender Tabelle enthalten.

Rothmund polemisiert dann gegen Hudson[1], der sich gegen die Rothmundsche Auffassung der Lsl-phänomene gewendet hatte. Indessen hat Hudson übersehen, daß der von Rothmund angegebene Kreisprozeß keine Geltung mehr hat für den Fall, daß der Bodenkörper aus einer Verb. mit dem Lsg-mittel besteht, also z. B. in wäss. Lsg. ein Hydrat bildet. Auch die oben gegebene Theorie würde, wenn der Bodenkörper ein Hydrat ist, eine Modifikation erfahren. Denn wenn wir ein Hydrat in einer wäss. Lsg., die einen

1) Jahrb. Elch. 15. 92 (1908).

Digitized by Google

Nichtelektrolyt	$^1/_8$-norm.	$^1/_4$-norm.	$^1/_2$-norm.	1-norm.
Methylalkohol	—	0,1604	0,1529	0,1394
Äthylalkohol	0,1614	0,1555	0,1417	0,1203
Propylalkohol	0,1604	0,1524	0,1380	0,1097
Amylalkohol, tert. . .	0,1564	0,1442	0,1224	0,0899
Aceton	0,1600	0,1515	0,1366	0,1104
Äther	0,1580	0,1476	0,1300	—
Formaldehyd	0,1668	0,1653	0,1606	0,1531
Glykol	0,1660	0,1629	0,1565	0,1472
Glyzerin	0,1670	0,1647	0,1613	0,1532
Mannit	0,1705	0,1737	0,1778	—
Traubenzucker	0,1702	0,1728	0,1752	0,1778
Rohrzucker	0,1693	0,1689	0,1661	0,1557
Harnstoff	0,1686	0,1673	0,1643	0,1605
Thioharnstoff	0,1667	0,1643	0,1600	0,1523
Dimethylpyron . . .	0,1562	0,1460	0,1284	0,0992
Ammoniak	0,1653	0,1630	0,1577	0,1466
Diäthylamin	0,1589	0,1481	0,1283	0,0937
Pyridin	0,1592	0,1503	0,1347	0,1091
Piperidin	0,1584	0,1488	0,1320	0,1009
Urethan	0,1604	0,1525	0,1377	0,1113
Acetamid	—	0,1614	0,1520	0,1358
Acetonitril	0,1618	0,1556	0,1429	0,1178
Mercuricyanid	0,1692	0,1704	—	—

Zusatz enthält, auflösen, kann die zu gewinnende Arbeit nicht gleich $i \cdot p \cdot v$ gesetzt werden, sondern es kommt noch die Arbeit hinzu, welche durch die Verd. der Lsg. mit dem aus dem Hydrate stammenden Wasser gewonnen wird. Es lagern sich somit zwei Wirkungen übereinander.

Rothmund führt weiter aus, daß die Versuche, die Lsl-beeinflussung auf Hydratation zurückzuführen, wenigstens in der bisherigen Form, keineswegs befriedigend sind. Die vielfach hervorgehobene Tatsache, daß bei den Anionen, deren Salze leicht Hydrate bilden, wie CO_3, SO_4, die Beeinflussungen am stärksten sind, ist zwar auffallend und legt eine Erklärung durch Wasserverbindung nahe; doch hält Rothmund es jetzt für sehr viel wahrscheinlicher, daß man statt einer direkten Zurückführung auf Wasseraddition sich vorzustellen hat, daß beide Eigenschaften dieser Ionen, die Neigung zur Hydratbildung und die starke gegenseitige Beeinflussung auf eine gemeinsame Ursache, vielleicht die Schwäche des Anions im elch. Sinne zurückzuführen sind.

Digitized by Google

Die gegenseitige Lsl-beeinflussung wäss. Lsgg. von Äther, Chloroform, Phenol usw. hat F. Führer[1] an einem Beispiel beobachtet, das er für pharmakologisch wichtig hält. Bringt man gesättigte wäss. Lsgg. von Äther und Chloroform zusammen, so erhält man eine trübe Mischung. Es ist dies vielleicht eine Erklärungsmöglichkeit für die Beobachtung, daß bei der Mischnarkose, z. B. mit Äther-Chloroform, die Mischung wirksamer erscheint als ihre Komponenten. Dem Berichterstatter will diese „Erklärung" nicht einleuchten. Führer hat auch mehrere ternäre Systeme qualitativ auf ihre Lsl. geprüft, ohne aber mehr als qualitative Beobachtungen zu machen. Eine eingehendere Bearbeitung dieser Systeme wäre angebracht.

W. Pauli und M. Samec[2] haben untersucht, in welcher Weise Eiweißkörper auf die Lsl. von Elektrolyten einwirken. Die llsl. Salze, wie NH_4Cl, $MgCl_2$, NH_4CNS, zeigen eine verminderte Lsl., während slsl. Salze, wie $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$, Kieselsäure, Harnsäure, eine beträchtliche Erhöhung der Lsl. erfahren.

Der bekannten Erscheinung, daß man die fraktionierte Fällung vorteilhaft durch portionsweises Hinzufügen der fällenden Lsg. ausführt, sucht Ph. Blackman[3] einen theoretischen Beweis zu geben.

J. Traube[4] möchte die Lsl.-verminderung durch seinen Haftdruck erklären. Stoffe von größerem Haftdruck in Wasser (Salze usw.) vermindern die Lsl. von Stoffen mit geringerem Haftdruck (org. Stoffe usw.). Je größer die Haftdruckdifferenz der Stoffe ist, um so größer ist die Lsl-verminderung. Diese Annahmen können zutreffend sein, harren aber, wie so viele der Traubeschen Annahmen, bisher einer quantitativen Fassung und Bestätigung.

Schwefeldioxyd löst sich in Wasser bekanntlich nicht so, wie es das Henrysche Absorptionsgesetz verlangt. Wie W. Fulda[5] nun zeigt, lassen sich die Abweichungen durch die elektrolytische Diss. der gebildeten schwefligen Säure vollkommen erklären.

Zu der Abhandlung von Mayer und Altmayer[6] bringen A. Sieverts und J. Hagenacker[7] eine neue Unters. über die Absorption von H_2 durch metallisches Ni, in der die Befunde von Mayer-Altmayer nicht bestätigt werden. Ni absorbiert bei weitem

1) Berl. Ber. **42**. 887.
2) Biochem. Z. **17**. 235.
3) J. Physic. Chem. **13**. 436.
4) Berl. Ber. **42**. 2185.
5) Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt **30**. 81.
6) Jahrb. Elch. **15**. 125 (1908).
7) Berl. Ber. **42**. 338.

Digitized by Google

nicht so viel H_2, als diese Forscher gefunden haben, wenn man mit absolut oxydfreiem Ni arbeitet.

Ein sehr wichtiges und bisher wenig bearbeitetes Problem haben A. Sieverts und J. Hagenacker[1] in der Unters. der Lsl. von Gasen in Metallen in Angriff genommen. Insbesondere haben sie die Lsl. von H_2 und O_2 in festem und geschmolzenem Silber auf gasvolumetrischem Wege zu bestimmen versucht. Es ergab sich, daß festes und geschmolzenes Silber Wasserstoff nicht zu absorbieren vermag. Festes Ag vermag aber bei 923° geringe Mengen O_2 aufzunehmen. Beim Schmelzpunkt des Ag steigt die Lsl. plötzlich bedeutend an, um dann mit steigenden Tempp. allmählich abzunehmen. Die gelöste Gasmenge ist nicht dem Gasdruck, sondern sehr annähernd seiner Quadratwurzel proportional. Aus den Versuchen geht hervor, daß 10,87 g Ag bei 1075° und 150 mm Sauerstoffdruck (dem Partialdruck des O_2 in der Luft) 10,09 ccm O_2 absorbieren. Ein Vol. geschmolzenes Ag löst an der Luft bei 1075° rund 9 Volumina O_2, also eine recht erhebliche Menge, die beim Erstarren größtenteils unter Spratzen wieder abgegeben wird.

Die Lsl. des Ammoniummetavanadats $NH_4 \cdot VO_3$ in reinem Wasser hat Jul. Meyer[2] bestimmt.

Temp.	Mol. im Liter	Temp.	Mol. im Liter
18°	0,03715	45°	0,13406
25°	0,05189	55°	0,17041
35°	0,08980	70°	0,25994

Die Unters. der Beeinflussung der Lsl. durch andere Ammoniumsalze führte zu keiner eindeutigen Beziehung, so daß man die Lssg. des Ammoniumvanadats als ein kompliziertes Gemisch von versch. kondensierten Vanadinsäuren betrachten muß.

O. Hauser und F. Wirth[3] haben die Lsl. des Manganoxalats, das als labiles, rosa gefärbtes Trihydrat und als stabiles weißes Dihydrat auftritt, in Wasser und versch. Lsgg. bestimmt. Das Dihydrat löst sich bei 25° zu 0,3120 g = 0,0145 Mol im Liter Wasser, während 1 Liter einer 0,49 molaren Oxalsäure 2,081 = 0,0145 Mol auflösen. Es wurde dann noch die Lsl. des Dihydrats in Ammoniumoxalat-, in Schwefelsäure- und in Schwefelsäure-Oxalsäurelsgg. untersucht. Zum Schluß werden die Ergebnisse auf die Verwendung von Mangansalzen zur Trennung der seltenen Erden angewendet.

---

1) Z. physik. Chem. **68**. 115; Wallach-Festschrift 631.
2) Z. f. Elektroch. **15**. 266.
3) J. pr. Chem. [2] **79**. 358.

Digitized by Google

Die Lsl. des $PbSO_4$ hat J. Sehnal[1] in völlig ungenügender Weise zu messen gesucht.

Mit der Lsl. des $Al(OH)_3$ in Aluminiumsulfatlsgg. haben sich R. Kremann und K. Hüttinger[2] beschäftigt und gefunden, daß die Gschw. der Auflsg. um so geringer wird, je älter das Aluminiumhydroxyd ist. Die Lsl. des $Al(OH)_3$ hängt von der Sulfatkonz. ab und geht durch ein Maximum. Außerdem zeigen die Lsl-Konz.-kurven Knicke auf. Je nach der Sulfatkonz. erhält man beim Abkühlen entweder $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16\,H_2O$ oder eine Verb. $Al_2O_3 \cdot 2\,SO_3 \cdot 12\,H_2O$, also den natürlich vorkommenden Alumian, oder aus ganz verd. Lsgg. Kristalle eines Al_2O_3-reichen Sulfates. Es wurden dann die Tensionen von versch. stark entwässerten Aluminiumsulfathydratkristallen bestimmt und gefunden, daß außer dem bekannten Hydrat mit 18 H_2O und dem neu aufgefundenen mit 16 H_2O noch ein solcher mit 12 und mit 2 H_2O besteht.

Die Lsl. des Antimontrifluorids in versch. Salzlsgg. bei 0° haben A. Rosenheim und H. Grünbaum[3] gemessen.

Die Lsll. einiger slsl. Salze seltener Erdmetalle haben E. Rimbach und A. Schubert[4] aus der elektrischen Leitf. der gesättigten Lsgg. nach der bekannten Methode von Kohlrausch bestimmt.

Bodenkörper	$x \cdot 10^6$ der gesätt. Lsg.	1 g-Äqu. in v. Litern	Λ_v	Λ_∞	$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$
$Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$	0,651	222 200	144,8	144,8	1,00
$La_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$	0,954	147 000	140,0	140,0	1,00
$Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$	1,165	123500	144,1	144,1	1,00
$Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$	0,765	188700	143,8	143,8	1,00
$Sm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$	0,820	175500	144,4	144,4	1,00
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9\,H_2O$	1,741	74000	128,8	132,3	0,97
$Yb_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$	4,853	30310	146,8	153,1	0,96
$Ce_2(C_4H_4O_6)_3 \cdot 4^1/_2\,H_2O$ . .	51,66	2414	124,7	139,4	0,89
$La_2(C_4H_4O_6)_3 \cdot 3\,H_2O$	58,55	2088	119,5	134,6	0,89
$Ce(JO_3)_3 \cdot 2\,H_2O$	636,8	135,6	86,1	111,8	0,77
$2\,La(JO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$	692,6	118,3	81,7	107,0	0,76

Die Lsl. des Ammoniumsulfats in H_2SO_4-H_2O-Lsgg. bei 25° hat J. d'Ans[5] bestimmt, ebenso die Lsl. des Thalliumsulfats[6] unter denselben Bedingungen.

1) C. r. **148**. 1394.
2) Jahrb. K. K. Geol. Reichsanstalt **58**. 637.
3) Z. anorg. Chem. **61**. 192.
4) Z. physik. Chem. **67**. 183.
5) Z. anorg. Chem. **65**. 228.
6) Ib. **65**. 231.

Digitized by Google

Mit der Lsl. von Salzen in konz. Säuren haben sich A. E. Hill und J. P. Simmons[1] beschäftigt. Sie bestimmen die Lsl. von Silberacetat und Silberchloracetat in Salpetersäure versch. Konz. Bei 25° lassen sich die gefundenen Zahlen durch die Gleichungen $y = 0{,}041 + 0{,}998\,x$ und $y = 0{,}0522 + 0{,}822\,x$ wiedergeben, wo x die Konz. der Salpetersäure und y die des Silbersalzes bedeutet. Außerdem werden noch die Lsll. des Silberoxalats, -jodats und -sulfats, sowie des Thallochlorids in Salpetersäure bei 25° bestimmt. Die Lsl-änderungen sind aus folgendem Kurvenbilde zu ersehen (Fig. 5).

Die für verd. Lsgg. gültigen Gesetze der Lsl-beeinflussung lassen sich hier nicht anwenden, denn in diesen konz. Lsgg. weichen die

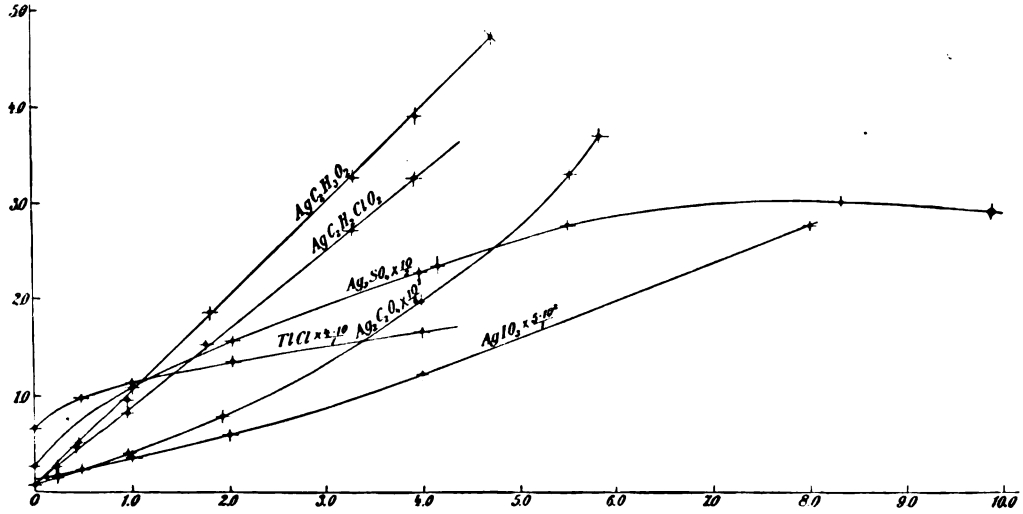


Fig. 5.

starken Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz erheblich ab und zweitens macht sich die Neutralsalzwirkung recht bemerkbar. Den ersten Faktor kann man durch eine passende Form des Verd-gesetzes in Rechnung stellen, von dem zweiten muß man vorläufig absehen. Zur theoretischen Auswertung der experimentellen Befunde wird das Massenwirkungsgesetz in einer von Storch vorgeschlagenen und von Bancroft ausgearbeiteten Form angewendet, indem die Ionenkonzprodukte noch in gewisse empirische Potenzen erhoben werden. Die Bestimmung der Gleichgewichte erfordert die Auflsg. von neun Gleichungen mit neun Unbekannten. Es wird ein Auflsgsverfahren vorgeschlagen und auf die Lsl. des Silberacetats in HNO_3

1) Z. physik. Chem. **67**. 594; J. Am. Chem. Soc. **31**. 821.

Digitized by Google

angewendet. Der Unterschied zwischen Theorie und Praxis beträgt nur 2 %, so daß also eine Neutralsalzwirkung nicht ins Spiel zu kommen scheint. Beim Thallochlorid aber sind Differenzen bis zu 64 % vorhanden, so daß man hier die Neutralsalzwirkung wohl nicht vernachlässigen kann. Der Vergleich der berechneten und der experimentellen Ergebnisse zeigt, daß die Gesetze der verd. Lsgg. für äußerst konz. Lsgg. eines Salzes einer schwachen Säure in einer starken Säure gelten, während die Lsl. eines Salzes einer starken Säure unter denselben Bedingungen durch einen mit dem Neutralsalzeffekt zusammenhängenden, aber eines quantitativen Ausdruckes noch nicht fähigen Faktors erheblich erniedrigt wird.

A. Rosenheim und M. Pritze[1] haben einige komplexe selenhaltige Salze dargestellt und u. a. die Lsl. des $HgSeO_3$ in Na_2SeO_3-Lsgg. untersucht. Es bilden sich dabei Quecksilberselenitanionen, die aber nur bei Überschuß von Selenitionen bestehen können. Es existiert ein Gleichgewicht

$HgSeO_3 + SeO_3'' \rightleftarrows Hg(SeO_3)_2''$, dessen Konst. $K = \frac{[Hg(SeO_3)_2'']}{[SeO_3'']}$

aus Lsl-versuchen bei 25° zu rund $40 \cdot 10^{-3}$ bestimmt wurde.

Die Lsl. von CaO in geschmolzenem $CaCl_2$ beträgt nach K. Arndt und W. Löwenstein[2] zwischen 862° und 942° 16,2 g CaO auf 100 g $CaCl_2$. Die Lsl. des Siliciumdioxyds in geschmolzenem $CaCl_2$ steigt mit der Temp. an und beträgt bei 800° 2,5 %, bei 850° 3,8 %, bei 900° 5,4 % und bei 950° 7,6 %. Die Vff. haben auch die elektrischen Leitff. dieser Schmelzen und ihre Dichten gemessen. Die Äqu-leitf. des reinen geschmolzenen $CaCl_2$ beträgt bei 800° $\Lambda = 56{,}9$, bei 850° $\Lambda = 62{,}3$°, bei 900° $\Lambda = 66{,}6$ und bei 950° $\Lambda = 70{,}4$.

Mit der merkwürdigen Lsl. des metallischen Na in geschmolzenem NaOH hat sich G. von Hevesy[3] beschäftigt und gefunden, daß hier keine kolloidalen, sondern echte Lsgg. vorliegen. In 100 g NaOH sind bei 480° 25,3 % Na, bei 600° 10,1 %, bei 670° 9,5 %, bei 760° 7,9 % und bei 800° 6,9 % Na gelöst. Durch Zusatz von Metallen, welche sich in Na, nicht aber in NaOH auflösen, wird die Lsl. des Na um Beträge herabgedrückt, welche den Gesetzen der Lsl-verminderung folgen.

Die Lsl. von AgJ in NaJ-Lsgg. ist von W. Krym[4] bei 25° untersucht worden. Die Lsl-kurve besteht aus drei Ästen mit AgJ, $AgJ \cdot NaJ \cdot 3{,}5\,H_2O$ und mit NaJ als Bodenkörper. Die gesättigte Lsg. mit AgJ als Bodenkörper besteht aus:

1) Z. anorg. Chem. **63**. 275. 2) Z. f. Elektroch. **15**. 789.
3) Z. f. Elektroch. **15**. 529. 4) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 382.

Digitized by Google

Mol Na_2J_2	35,63	40,54	61,55	80,55	94,25	107,52
Mol Ag_2J_2	8,14	10,94	25,15	38,19	47,79	57,52

mit dem Doppelsalz als Bodenkörper aus:

Mol Na_2J_2	107,52	117,96	134,40	135,83
Mol Ag_2J_2	57,52	51,70	46,82	46,36

mit NaJ als Bodenkörper aus:

Mol Na_2J_2	135,83	133,81	129,02	122,56	117,11	111,52
Mol Ag_2J_2	46,36	43,03	34,85	22,82	11,93	—

Aus der Lsl-kurve des $PbSO_4$ bei 25° in konz. Lsgg. von K- und Na-Acetat geht hervor, daß die Lsl. mit der Acetatkonz. zunimmt, und zwar stärker als diese. Als feste Phase wurde ein amorpher Niederschlag von $K_2Pb(SO_4)_2$ beobachtet. Mit Na-Acetat entsteht kein Doppelsalz. J. J. Fox[1] hat außerdem noch die Lsl. des Na_2SO_4 in CH_3COONa und des K_2SO_4 in CH_3COOK bestimmt.

J. Knox[2] hat die Lsl. des Wismutoxyds und -sulfids in einigen Salzlsgg. bestimmt.

Mol Na_2S im Liter	g Bi_2S_3 in 100 ccm Lsg.	Mol K_2S im Liter	g Bi_2S_3 in 100 ccm Lsg.
0,5	0,0040	0,5	0,0042
1,0	0,0238	1,0	0,0337
1,5	0,1023	1,5	0,0639

Mol NaOH im Liter	g Bi_2O_3 in 100 ccm Lsg.
1,0	0,0013
2,0	0,0026
3,0	0,0049

Die Lsl. der Borsäure in Wasser ist von R. Nasini und J. Ageno[3] gemessen worden.

Temp. °	g H_3BO_3 in 100 g Lsg.	Temp. °	g H_3BO_3 in 100 g Lsg.
0	2,59	60	12,90
12,2	3,69	69,5	15,58
21	4,90	80	19,11
31	6,44	90	23,30
40	8,02	99,5	28,10
50	10,35		

1) J. Chem. Soc. **95**. 878. 2) Ib. **95**. 1760.
3) Z. physik. Chem. **69**. 483.

Digitized by Google

Der kryoskopische Punkt liegt mit 2,27% H_3BO_3 bei — 0,76°. Die Siedepunktserhöhungen lieferten für das Mol-gewicht die normalen Werte um $H_3BO_3 = 62$ herum.

Bei 107 bis 108° und 138 bis 140° liegen zwei Umwandlungspunkte, die der Metaborsäure HBO_2 und Pyroborsäure $H_2B_4O_7$ entsprechen.

Die Lsl. der Orthophosphorsäure haben A. Smith und A. W. C. Menzies[1] bestimmt. Die wasserfreie Orthophosphorsäure schmilzt bei 42,3°. Bei 26,2° steht die gesättigte Lsg. dieser Säure im Gleichgewichte mit einem neu aufgefundenen Dezihydrat $10\,H_3PO_4 \cdot H_2O$, das sich bei 23,5° in das Jolysche Hydrat vom Schmelzpunkte 29,35° umwandelt (Fig. 6).

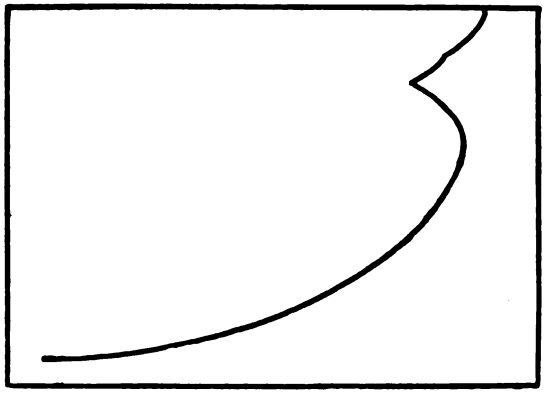


Fig. 6.

Die Lsl. des Dinatriumphosphats in 100 g Wasser beträgt nach Ts. Shiomi[2]

bei 0,65°	1,74 g Na_2HPO_4	bei 50,22°	80,35 g Na_2HPO_4
10,36°	3,58 „	60,23°	83,00 „
20,24°	7,89 „	80,39°	94,78 „
30,21°	20,81 „	99,77°	102,15 „
40,29°	54,88 „		

Die Lsl-kurve zeigt bei 36,45°, 48,0° und 92,5° Knicke. Der erste Knick entspricht der Umwandlung $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O \rightarrow Na_2HPO_4 \cdot 7\,H_2O$.

Reine Harnsäure löst sich nach F. Gudzent[3] bei 37° mit 0,0649 g im Liter. Die mol. Leitf. der Harnsäure ist unter diesen

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1183.
2) Mem. Coll. Eng. Kyoto **1**. 406.
3) Z. physiol. Chem. **60**. 25.

Digitized by Google

Bedingungen 33,92, der Diss-grad $\alpha = 0{,}075$ und die Diss-konst. 0,000 00233.

G. Poma[1] hat die Lsl. des Cu_2Cl_2 in Lsgg. von bekanntem HCl- und $CuCl_2$-Gehalt ermittelt und daraus auf das Auftreten von komplexen Cupro-Cupri-Chlorosalzen geschlossen.

Die Lsl. des $Mn(OH)_2$ haben O. Sackur und E. Fritzmann[2] bestimmt, indem sie die Leitf. von $MnSO_4$-Lsgg., die mit steigenden Barytmengen versetzt wurden, maßen. Das Minimum der Leitf. entspricht der Lsl., die so bei 18° zu $2{,}15 \cdot 10^{-5}$ g-Mol im Liter bestimmt wurde.

Die Lsl-kurven des Natriumacetats und seines Trihydrats hat W. F. Green[3] festgelegt. Der Gehalt der Lsg. ist in g wasserfreies Salz auf 100 g Wasser angegeben.

Bodenkörper	−18°	−10°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	58°
Eis	30,4	19,0	—	—	—	—	—	—	—
Trihydrat	30,4	33,0	36,3	40,8	46,5	54,5	65,5	83	138
Wasserfreies Salz .	—	—	119	121	123,5	126	129,5	134	138

Bodenkörper	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	123°
Wasserfreies Salz . .	139,5	146	153	161	170	180	191	193
Dampf	—	—	—	—	0	69	156	193

J. Ch. Philip und Fr. B. Garner[4] untersuchen den Einfluß versch. Na-Salze auf die Lsl. wenig lsl. Säuren, mit denen sie sich schon früher[5] beschäftigt haben. Es wurde der Satz bestätigt, daß der Einfluß des Alkalisalzes auf die Lsl. um so stärker ist, je schwächer die Säure dieses Salzes, je stärker also die Hydrolyse und damit die Alkalikonz. ist. Bei 25° beträgt die Konz. der gesättigten wäss. Lsg. in g-Mol für Benzoesäure 0,0277, Salizylsäure 0,0164, m-Nitrobenzoesäure 0,0205, o-Chlorbenzoesäure 0,0136, 3,5-Dinitrobenzoesäure 0,0062, 2,4-Dinitrophenol 0,0027.

Die Lsl. des Salizylsäuremethylesters ist bei 30° nach H. D. Gibbs[6] 0,074 g in Wasser und 0,077 in 0,1 n H_2SO_4, auf 100 ccm bezogen.

1) Atti R. Accad. Linc. [5] **18**. I, 133.
2) Z. f. Elektroch. **15**. 843.
3) J. Physic. Chem. **12**. 655.
4) J. Chem. Soc. **95**. 1466.
5) Ib. **87**. 987 (1905).
6) The Philippine Journ. **3** A. 357.

Digitized by Google

F. Cuno[1] weist darauf hin, daß seine Lsl-bestimmungen in Alkohol-Wassergemischen[2] z. T. schon früher von J. M. Bell[3] angestellt worden sind, daß die von Bell aufgestellte Formel aber versagt.

Die Lsl. des $MnSO_4$ in Alkohol-Wassergemischen hat F. A. H. Schreinemakers[4] bei 25° und 50° bestimmt, die mehrerer salizylsaurer Salze bei 85° A. Seidell.[5]

B. Menschutkin[6] hat seine Unterss. über die Lsl. der Magnesiumhalogenide in org. Stoffen fortgesetzt und erweitert. Er untersucht das Acetamid als Lsg-mittel für KJ, NaBr, NaJ und $CaCl_2$ und bespricht eingehend die Lsl. der Mol-verbb. des Brom- und Jodmagnesiums in den sie bildenden org. Substanzen.

Die Lsl. des Calciumkarbonats in versch. Salzlsgg. bei Ggw. von Kohlensäure haben Cl. A. Seyler und P. V. Lloyd[7] untersucht, und zwar haben sie Salzlsgg. angewendet, deren Zus. eine ähnliche wie die der natürlichen Wässer war. Da das Calciumkarbonat als Hydrokarbonat in Lsg. geht, liegt das Gleichgewicht $\frac{[Ca^{\cdot\cdot}] \cdot [HCO_3']^2}{[H_2CO_3]} = K$ vor. In den an Calcit gesättigten Lsgg, die $CaCl_2$, $CaSO_4$, $NaHCO_3$, NaCs, Na_2SO_4 und $MgSO_4$ in solchen Mengen enthalten, wie sie in den natürlichen Wässern vorkommen, ist $K = 113 \cdot 10^{-6}$.

Über die Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstoffällung der Metalle haben L. Bruner und J. Zawadzki[8] gearbeitet und das Gleichgewicht der Rk. $2\,Tl^{\cdot} + H_2S \rightleftarrows [Tl_2S] + 2\,H^{\cdot}$ bei 25° zu bestimmen versucht. Es wurden neutrale oder schwach angesäuerte Lsgg. von Thallonitrat oder Thallosulfat mit H_2S gefällt, oder umgekehrt wurde Thallosulfid in Schwefelsäure entweder im Schwefelwasserstoffstrome, also bei konstanter H_2S-Konz., oder in zugeschmolzenen Röhren, also bei veränderlicher H_2S-Konz., aufgelöst. Da Thallosulfid slsl. ist und stets als Bodenkörper auftritt, so ist seine Konz. stets konstant und die Gleichgewichtskonstante hat die Form $K_1' = \frac{[Me^{\cdot}]^2[H_2S]}{[H^{\cdot}]^2}$, bzw. für zweiwertige Metalle $K_2' = \frac{[Me^{\cdot\cdot}][H_2S]}{[H^{\cdot}]^2}$. Für die Thallosalze ergab sich bei 25° K_1' nach Anbringung einiger

1) Ann. Phys. [4] **28**. 663.
2) Jahrb. Elch. **15**. 102 (1908).
3) J. Physic. Chem. **9**. 531 (1905).
4) Chem. Weekbl **6**. 136.
5) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1164.
6) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1415; Z. anorg. Chem. **62**. 395.
7) J. Chem. Soc. **95**. 1347.
8) Z. anorg. Chem **65**. 136.

Digitized by Google

Korrekturen im Mittel zu 0,637, bei 0° zu 0,0938 und bei 40° zu 1,61. Daraus läßt sich die Wärmetönung der Rk. nach der van't Hoffschen Gleichung der Rk-isochore berechnen und man erhält zwischen 0° und 25° den Wert + 11185 cal., zwischen 0° und 40° + 12053 cal., zwischen 25° und 40° + 13712 cal., während Jul. Thomsen für die Rk. $H_2S + Tl_2SO_4$ den Wert 14030 cal. gefunden hatte.

Aus den gefundenen Gleichgewichtskonstt. K_1 läßt sich das analytisch wichtige Lsl-produkt L_1 des Thallosulfids berechnen. Es ist $L_1 = [Me^{\cdot}]^2[S'']$, wo $[S''] = k_1 \cdot k_2 \frac{[H_2S]}{[H^{\cdot}]^2}$ ist und k_1 sich aus der Beziehung $k_1\ [H_2S] = [H^{\cdot}][SH']$ zu $0{,}91 \cdot 10^{-7}$, k_2 aber aus der Beziehung $k_2\ [SH'] = [H^{\cdot}] \cdot [S'']$ zu $1{,}2 \cdot 10^{-15}$ ergibt. Es wird dann also für einwertige Metalle das Lsl-produkt $L_1 = 1{,}092 \cdot 10^{-22} \cdot K_1$. Für Thallosulfid berechnet sich $L_1 = 7{,}0 \cdot 10^{-23}$.

In ähnlicher Weise wurden dann die Gleichgewichtskonstt. und Lsl-produkte anderer Sulfide bestimmt. Es ergab sich für FeS $K = 3{,}4 \cdot 10^3$ und $L = 3{,}7 \cdot 10^{-19}$, für CdS schwankten die K-Werte recht beträchtlich, wohl infolge des Auftretens mehrerer Modifikationen, für PbS war $K = 3{,}1 \cdot 10^{-6}$ und $L = 3{,}4 \cdot 10^{-28}$. Es werden dann die Gleichgewichtskonstt. und Lsl-produkte einer Anzahl Sulfide nach Angaben aus der Literatur zusammengestellt.

Aus der Gleichgewichtskonst. des Thallosulfids wird dann nach der Bodländerschen Formel das elektrolytische Potential des Schwefels zu —0,536 Volt berechnet, in guter Übereinstimmung mit den Küsterschen Versuchen. Werden umgekehrt mit diesem Potential die Lsl-produkte der Sulfide berechnet, so ergeben sich mit Ausnahme des CuS Werte, die mit den experimentell gefundenen gut übereinstimmen.

Feste Lösungen. — Es sei hier auf die eingehenden Betrachtungen W. Guertlers[1] über die festen Lsgg. der Elemente ineinander hingewiesen.

Bei der Fortsetzung seiner Unterss.[2] über die Bildung fester Lsgg. bei der Diss. gewisser Oxyde hat L. Wöhler in Gemeinschaft mit W. Frey[3] die Frage bearbeitet, ob das CuO direkt in Cu + O zerfällt oder ob zunächst Cu_2O entsteht. Bei einem Versuche wurde CuO so lange auf 1020° erhitzt, bis es die Hälfte seines Sauerstoffes verloren hatte. Es ergab sich, daß das entstandene Produkt einheitlich war, also aus Cu_2O bestand. Wenn aus CuO wiederholt

1) Z. physik. Chem. **68**. 177.
2) Jahrb. Elch. **15**. 112 (1908).
3) Z. f. Elektroch. **15**. 34.

Digitized by Google

Sauerstoff abgespalten und das Produkt dann wieder oxydiert wurde, ergaben sich nicht mehr die Gleichgewichtsdrucke des reinen CuO. Demnach bildet sich eine feste Lsg. zwischen CuO und Cu_2O. In einer zweiten Arbeit untersuchen dieselben Vff.[1], ob Platinoxyd bei der Diss. ebenso wie IrO_2 unter Umgehung der niederen Oxyde direkt in Metall und Sauerstoff zerfällt. Es scheint, als wenn bei der Diss. feste Lsgg. gebildet werden, ebenso wie bei der Oxydation des Platins.

Die Phasengleichgewichte der roten Cupri-Ferrosulfate hat A. J. Allmand[2] untersucht. Die roten Niederschläge, welche man aus Gemischen der Lsgg. von $CuSO_4$ und $FeSO_4$ durch Zusatz von H_2SO_4 erhält, bilden bei 25° und in Ggw. von 10 n H_2SO_4 eine vollständige homogene Reihe isomorpher kristallisierter Gemische von der Zus. (Cu, Fe) $SO_4 \cdot H_2O$, wobei man das immer vorhandene Ferrieisen als eine aufgelöste Verunreinigung betrachten kann. Ferrieisen muß infolge der Nebenrk. $Cu'' + Fe'' = Cu' + Fe'''$ immer auftreten. Die roten Niederschläge sind trotz der sauren Mutterlauge etwas basisch. Die bemerkenswerten Farben der Cupri-Ferrosulfate sucht Vf. auf Elektronenoszillation infolge von Residualaffinitäten zurückzuführen. Auch bei dem so intensiv gefärbten Berliner- und Turnbullsblau läßt sich die Farbe vielleicht auf diese intramol. Elektronenoszillation infolge der Nebeneinanderlagerung von Ferri- und Ferroatomen zurückführen.

H. J. M. Creighton[3] macht es wahrscheinlich, daß das Mitreißen des Aluminiums aus einer schwefelsauren Lsg. durch den $BaSO_4$-Niederschlag auf die Bildung einer festen Lsg. zurückzuführen ist, während die analoge Erscheinung bei Ferrisalzlsgg. auf Bildung eines Salzes $Ba(Fe[SO_4]_2)_2$ zurückzuführen ist.

Vor einigen Jahren hatte G. Bruni gefunden, daß org. Nitro- und Nitrosoverbb. feste Lsgg. zu bilden vermögen und er hatte vermutet, daß diese Fähigkeit, Mischkristalle zu bilden, sich auch bei anorg. salpeter- und salpetrigsauren Salzen wiederfinden würde. Eine Unters. von Bruni und D. Meneghini[4] am $NaNO_3$ und $NaNO_2$ bestätigt diese Annahme. Nach dem Schmelzdiagramm existieren zwei Reihen fester Lsgg.: Mischkristalle vom Nitrittypus mit 0 bis 29,5% $NaNO_3$ und solche vom Nitrattypus mit 35 bis 100% $NaNO_3$. Dazwischen besteht von 29,5 bis 35% Nitrat eine Mischungslücke. Bei tiefen

1) Z. f. Elektroch. **15**. 129.
2) Z. anorg. Chem. **63**. 53.
3) Ib. **61**. 202; **63**. 168.
4) Ib. **64**. 193.

Digitized by Google

Tempp. aus Lsgg. vermögen sich diese Mischkristalle nicht zu bilden, sondern im Gegenteil, sie zerfallen unter negativer Wärmetönung. Die Bildungswärme der Mischkristalle beträgt —400 cal.

Aus dem Verlauf der Erstarrungskurven der Systeme o-Chlornitrobenzol - o-Bromnitrobenzol, m-Chlornitrobenzol - m-Bromnitrobenzol, p-Chlornitrobenzol - p-Bromnitrobenzol ergibt sich nach R. Kremann[1], daß diese Paare stets Mischkristalle miteinander bilden. In den flüssigen Schmelzen ist noch keine Bildung von Doppelmolekülen eingetreten, wie der normale Temp-koeff. der mol. Oberflächenenergie beweist.

Nach E. Vanstone[2] bilden Kampfer und Borneol miteinander eine stetige Reihe von Mischkristallen. Die Gemische von Benzil und von Benzoin weisen bei 84° und den Benzoinkonzz. 17,8 bis 27,2% eine eutektische Gerade auf. Der Charakter der Schmelzkurve von Menthol-Menthon konnte nicht vollständig erkannt werden. Es scheint eine stetige Reihe von Mischkristallen vorzuliegen.

L. Mascarelli hat seine Unterss.[3] über die Bildung fester Lsgg. zwischen aromatischen Stoffen und ihren hydrierten Abkömmlingen fortgesetzt[4] und die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Diphenyls durch Dicyclohexyl und ähnliche Verbb. untersucht. Die Ergebnisse sind wechselnd, bald normal, bald anomal und bedürfen zweifellos einer eingehenden Prüfung.

Flüssige Kristalle. — Im Anschluß an seine Unterss. über flüssige Kristalle bringt O. Lehmann[5] eine kurze Darst. der Änderungen, die der Begriff „Kristall" allmählich durchgemacht hat. Lehmann definiert einen Kristall als eine Phase ohne Diskontinuität, die in bezug auf mindestens eine Eigenschaft anisotrop ist.

Über den kristallinisch-flüssigen Zustand als eine allgemeine Eigenschaft der Materie schreibt P. v. Weimarn.[6] Diese Anschauungen sind mehr als hypothetisch, ebenso der Inhalt einer Prioritätsreklamation von M. Münden[7], der die Beziehungen zwischen belebtem und unbelebtem Gebiete weiter auszuarbeiten versucht hat. P. von Weimarn[8] hat die kristallinischen Fll. auch ultramikroskopisch

1) Jahrb. k. k. Geolog. Reichsanstalt **58**. 659.
2) J. Chem. Soc. **95**. 590.
3) Jahrb. Elch. **15**. 113 (1908).
4) Atti R. Accad. Linc. [5] **18**. II, 222.
5) Rev. de chim. **12**. 184.
6) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 329, 1323; **41**. 28; Z. Koll. **3**. 166, 305.
7) Z. Koll. **3**. 304.
8) Ib. **4**. 59.

Digitized by Google

untersucht und kommt auf Grund seiner Beobachtungen am p-Azoxyanisol und am Cholesterylpropionat zu dem Schlusse, daß der trübe kristallinisch-flüssige Zustand durch das Vorhandensein feinster kristallinischer Teilchen bedingt ist, in denen Kristallisationskräfte von relativ geringer Spannung wirken. Kristallinische Fll. sollen nach v. Weimarn eigenartige feine Suspensionen darstellen, deren Eigenart darin besteht, daß zwischen den suspendierten überultramikroskopischen Teilchen und der übrigen Masse der Substanz, die sich in mol. Zerteilung befindet, ein bewegliches Gleichgewicht besteht.

G. Wulff[1] betrachtet die kristallinischen Fll. auf Grund seiner Beobachtungen der Erstarrungsvorgänge des p-Azoxyphenetols auch weiterhin[2] als zweiphasige Gebilde. Beim p-Azoxybenzoesäureäthylester glaubte er unter dem Stereomikroskop deutlich zu sehen, „daß die fließenden Kristalle aus kleinen pleochroitischen ovalen, zugespitzten, blätterförmigen Kriställchen bestehen, die in eine flüssige Hülle eingebettet sind. Diese Hülle wirkt kapillar auf die Anordnung der von ihr umhüllten Kriställchen".

Auch in einem Experimentalvortrag tritt G. Wulff[3] sehr energisch gegen die Lehmannsche Auffassung der flüssigen Kristalle auf und sucht sie unter eingehender Darlegung der Verhältnisse als ein Zweiphasensystem hinzustellen, das aus zwei nur teilweise miteinander mischbaren Fll. besteht, deren kritische Lsg-temp. eben der Klärungspunkt ist.

Beim Strömen von Fll. durch enge Röhren hat man den Poiseuilleschen geordneten Strömungszustand, bei dem im kreisförmigen Rohrquerschnitt alle Punkte im gleichen Abstande von der Rohrachse gleiche Gschw. aufweisen, zu unterscheiden von dem ungeordneten hydraulischen Strömungszustande, bei dem sehr viel kompliziertere Bewegungen im Rohre vorhanden sind und das Rohr von aufeinanderfolgenden Wirbelscharen erfüllt ist. Nach Osborne Reynolds läßt sich diese turbulente Reibung des Wassers ziemlich genau als eine lineare Funktion darstellen, wenn man als Abszisse den Logarithmus des mittleren Druckgefälles und als Ordinate die Logarithmen der reziproken Ausflußzeiten x wählt. Dann ist $\ln \frac{1}{x} = a + b \cdot \ln p$, wo p die treibende Druckdifferenz ist. Für den Poiseuilleschen Zustand ist $b = 1$.

1) Z. Kristall. **46**. 261.
2) Jahrb. Elch. **15**. 109 (1908).
3) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 191.

Digitized by Google

Zu diesen Erscheinungen haben E. Bose und D. Rauert[1] einen Experimentalbeitrag geliefert und an einer größeren Anzahl von Fll. Messungen angestellt, ohne aber irgendwelche Schlüsse daraus zu ziehen.

Mit dieser turbulenten Fl-strömung sucht nun E. Bose[2] die Viskositätsanomalien[3] der anisotropen Fll. in Verb. zu bringen. Nach Bose sind die trüben anisotropen Fl-zustände ein Durcheinander von Molekülschwärmen, deren jeder mit einer gewissen Vorzugsrichtung versehen ist, um welche sich ganz überwiegend die Längsrichtungen der Moleküle anordnen. Ein derartiger Schwarm wird in Richtung seiner Vorzugsrichtung erheblich leichter deformierbar sein als in den Richtungen senkrecht dazu und beim Durchfließen einer Kapillaren im Poiseuilleschen Zustande werden daher die Schwarmachsen sich möglichst parallel zur Rohrachse stellen. In dieser Weise erklären sich ungezwungen die Viskositätsanomalien der dünnflüssigen anisotropen Fll. Haben wir dagegen den hydraulischen Strömungszustand, so wird die Ausnutzung der Vorzugsrichtung nicht mehr in dem Maße wie oben erfolgen können. Es ist demnach zu erwarten, daß die Viskositätsanomalien bei steigenden Drucken mehr und mehr verschwinden. E. Bose hat diese Folgerungen, die also auf einen direkt mechanischen Nachweis der richtungsgeordneten Zustände in anisotropen Fll. hinauslaufen, durch eine große Reihe von Versuchen stützen können. Bose hebt hervor, daß man aus den Viskositätsanomalien der anisotropen Fll. noch keinen Beweis für oder gegen die Emulsionstheorie der flüssigen Kristalle ziehen könne.

Fr. A. Willers[4] bestätigt diesen Schluß und zeigt, daß binäre Emulsionen im kritischen Punkte ganz ähnliche Erscheinungen aufweisen, wie sie Bose bei den anisotropen Fll. beobachtet hat. Auch hier nimmt mit der Stärke der Durchwirbelung die Reibungsanomalie in der Nähe des kritischen Punktes immer mehr ab.

Das quasi sprungweise Ändern der Dichte der anisotropen Fll. beim Klärungspunkte hatte E. Bose[5] durch seine Schwarmtheorie zu erklären gesucht. Einige Versuche, die F. Conrat[6] zur Stütze dieser Annahme ausgeführt hat, haben eine Entscheidung nicht zu bringen vermocht. Die Frage nach dem Verhalten der Dichte beim

1) Physik. Z. **10**. 406.
2) Ib. **10**. 32, 230.
3) Jahrb. Elch. **15**. 111 (1908).
4) Physik. Z. **10**. 244.
5) Jahrb. Elch. **15**. 112 (1908).
6) Physik. Z. **10**. 202.

Digitized by Google

Klärungspunkte muß noch offen bleiben. Allerdings machen die Versuche das Vorhandensein einer wirklichen Unstetigkeit äußerst wahrscheinlich.

Einen gewichtigen Beweis gegen die Emulsionstheorie der kristallinischen Fll. haben E. Dorn und W. Lohmann[1] durch Bestimmung der optischen Konstt. einiger flüssiger Kristalle erbracht. Sie maßen die Brechungskoeff. der isotropen Phasen und des ordentlichen Strahles der anisotropen Phasen, sowie den außerordentlichen Hauptbrechungskoeff. beim Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester und beim Äthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäureäthylester, die beide nach Vorländer und Karsten in zwei anisotropen und einer isotropen flüssigen Form aufzutreten vermögen. Es ergab sich, daß die Doppelbrechung dieser Stoffe ungefähr doppelt so groß als die der Doppelspate ist. Bei der isotropen Phase nimmt der Brechungskoeff. bemerkenswerterweise mit steigender Temp. ab, während die kristallinischen Phasen für den ordentlichen Strahl eine starke Zunahme aufweisen. In der zweiten kristallinisch-flüssigen Phase gelten quantitativ dieselben Gesetze, wie in den einachsigen, festen Kristallen.

Nach den optischen Unterss. von Fr. Wallerant[2] bildet das p-Azoxyanisol eine zweiachsige, kristallinische Fl.

Auf Grund seiner Betrachtungen über die Oberflächenenergie der Kristallkörner versch. Größe kommt P. Pawlow[3] zu dem mehr als fraglichen Ergebnis, daß unter gewissen Bedingungen die kleinen Körner einen geringeren Dampfdruck als die größeren haben können und demnach die stabileren sind. Dann müssen sich die größeren Körner in ein Aggregat von so kleinen verwandeln, daß dieses als Fl. erscheint. Dieser ultramikroskopische Kristallstaub soll dann eine kristallinische Fl. sein. Diese mehr als hypothetische Anschauung wird wohl durch das Auftreten von mehreren anisotropen Phasen bei einer Substanz widerlegt, sowie durch das Verhalten der Gemische mehrerer kristallinischer Fll.

Die Schmelz- und Umwandlungskurven von Gemischen zweier flüssiger Kristalle sind von A. Prins[4] eingehend theoretisch und auch experimentell untersucht worden. Es wird insbesondere erörtert, welche Gestalt das Zustandsdiagramm annimmt, wenn die beiden Bestandteile eine vollständige Reihe von flüssigen Misch-

1) Ann. Phys. [4] **29**. 533.
2) C. r. **148**. 1291.
3) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 685.
4) Z. physik. Chem. **67**. 689.

Digitized by Google

kristallen zu bilden vermögen, oder wenn Mischungslücken unter versch. Bedingungen auftreten. Experimentell wurden die Systeme p-Azophenetol-p'-Azoxyphenetol, Cholesterylisobutyrat und p-Azoxyphenetol, Cholesterylpropionat und p-Azoxyphenetol, p-Methoxyzimtsäure und p-Azoxyphenetol, p-Azoxyanisol und p-Azoxyphenetol, Cholesterylbenzoat und p-Azoxyphenetol untersucht.

Zum Schluß sei auch auf die sehr schönen Achsenbilder flüssiger Kristalle verwiesen, die D. Vorländer und H. Hauswaldt[1] aufgenommen haben.

Kritischer Zustand. — R. D. Kleeman[2] hat für den kritischen Zustand aus gewissen Beziehungen zur Kapillarität die Formel $p^{1/6}\left(\frac{m}{\varrho}\right)^{7/6} = M\Sigma c_a$ abgeleitet, in der p den kritischen Druck, m das Mol-gewicht, ϱ die Dichte, M eine Konst. und Σc_a die Summe der von Einstein[3] eingeführten Materialkonstt., die den Atomen eigentümlich sind, bedeutet. Die Konst. M ergab sich bei der Prüfung an mehreren Stoffen im Mittel zu 116,8, auch für polymerisierte Stoffe, wie CH_3OH und C_3H_7OH; weniger gut war die Konstanz für Wasser. Aus der oben gegebenen Formel leitet Kleeman dann die Gleichung von Young und Thomas ab: $p_c = \frac{R}{A}\cdot\frac{T_c\cdot\varrho_c}{m}$, wobei die Konst. $A = 3{,}66$ gefunden wurde statt 3,70.

Ein Versuch, die kritische Dichte auf Grund der korrespondierenden Zustände zu berechnen, rührt von R. O. Herzog[4] her. Geht man von der Gleichung von Avenarius aus: $v = a - b\lg(T_k - T)$, wo v das spez. Vol. bei der absoluten Temp. T ist, so müssen in der Gleichung $\frac{v}{v_k} = \frac{a}{v_k} - \frac{b}{v_k}\cdot\lg(T_k - T)$ die Faktoren $\frac{a}{v_k} = m$ und $\frac{b}{v_k} = n$ für alle vergleichbaren Stoffe Konst. sein, die innerhalb der Grenzen, die der zugrunde liegenden Theorie gezogen sind, zu $m = 0{,}906$ und $n = 0{,}233$ gefunden wurden. Ist demnach die Dichte d bei der Temp. T bekannt, so ergibt sich die kritische Dichte zu $d_k = d\,[0{,}906 - 0{,}233\cdot\lg(T_k - T)]$. Mit Hilfe von d_k kann aus der Youngschen Gleichung $R\cdot T_k = M\cdot\frac{p_k}{d_k}$ dann auch der kritische Druck p_k berechnet werden. In der Nähe des absoluten Nullpunktes und der

1) Abh. Kais. Leop.-Carol. Akad. Naturf. **90**. 107.
2) Phil. Mag. [6] **18**. 901.
3) Ann. Phys. [4] **4**. (1901).
4) Z. f. Elektroch. **15**. 345.

Digitized by Google

kritischen Temp. versagen die abgeleiteten Beziehungen. Indessen kann man den Gültigkeitsbereich erweitern, wenn man

$$v = a_1 - b_1 \cdot \lg\left[T_k - T + \left(\frac{T_k}{T}\right)^c\right]$$

setzt, wodurch man erhält

$$d_k = d\left[0{,}9 - 0{,}227 \lg\left(T_k = T + \left(\frac{T_k}{T}\right)^c\right)\right].$$

Herzog prüft beide Gleichungen für d_k an einer größeren Reihe von Stoffen mit befriedigendem Erfolge.

G. Rudorf[1] hat die kritischen Dichten für A, Kr und Xe aus der Mathiasschen Beziehung $d_k + \frac{d_1 + d_2}{2\left(2 - \frac{T}{T_k}\right)}$ berechnet. Er vergleicht dann[2] die nach den versch. Methoden berechneten Werte d_k der Edelgase miteinander und sucht den wahrscheinlichsten Wert für jedes Element herauszudiskutieren. Er findet, daß die Waldensche Beziehung $\frac{d_s}{d_k} = 2{,}675$, wo d_s die Dichte beim Siedepunkt ist, dasselbe Resultat ergibt wie die Regel von Mathias, wenn $\frac{T_s}{T_k} = 0{,}659$ ist, und die Waldensche Beziehung dasselbe Resultat wie die Herzogschen Formeln liefert, wenn $T_k - T_s \sim 200^0$ ist. Gelten die zwei Bedingungen gleichzeitig, so ergeben alle drei Gleichungen für d_k denselben Wert. Wenn die Regel von Mathias und die Herzogschen Formeln dasselbe Resultat geben sollen, muß $\frac{1{,}45 - a}{2 - a} = \frac{b}{3{,}89}$ sein.

Auf eine Berechnung der kritischen Temp. einer assoziierten Fl. aus Messungen der Oberflächenspannung durch J. L. R. Morgan[3] wird im Kapitel Oberflächenspannung eingegangen werden.

Die reinen Stoffe und die Gemische unterscheiden sich u. a. auch durch ihr Verhalten in der Nähe des kritischen Zustandes. Bei reinen Stoffen hängt die Temp., bei welcher das System flüssig-gasförmig homogen wird, von dem Füllungsgrade der Röhren ab, indem bei wenig Fl. dieselbe schon unterhalb der kritischen Temp. verdampft, bei zu viel Fl. aber die Dampfblase ebenfalls unterhalb der kritischen Temp. infolge der Ausdehnung der Fl. verschwindet. Nur bei einem Füllungsgrade von ungefähr 0,33 verschwindet die

1) Ann. Phys. [4] **29**. 751.
2) Z. f. Elch. **15**. 746.
3) Z. physik. Chem. **67**. 112; J. Am. Chem. Soc. **31**, 309.

Digitized by Google

Trennungslinie zwischen flüssig und gasförmig in der Mitte der Röhre bei einem Temp-maximum, der kritischen Temp. Stellt man diese Abhängigkeit der Grenztemp. von der Dichte der im Röhrchen enthaltenen Substanz graphisch dar, so zeigt diese Kurve ein Maximum bei der kritischen Temp.

Ganz anders verhalten sich aber, wie M. Centnerszwer[1] zeigt, Lsgg. schwerflüchtiger Stoffe. Er hat Lsgg. von Naphtalin in Äthyläther, von Phenanthren in Methylchlorid und von KJ in Methylalkohol untersucht. Während der kritische Punkt der reinen Fll. im Maximum der Dichtekurve liegt, wandelt er sich bei Lsgg. in einen Wendepunkt der Dichtekurve um. Gleichzeitig wird die kritische Dichte durch Auflösen der schwerflüchtigen Substanz erhöht. Je weniger flüchtig übrigens der gelöste Stoff ist, desto steiler verläuft die Dichtekurve in der kritischen Gegend.

Recht beachtenswerte Erscheinungen, die mit der Kontinuitätstheorie schwer in Einklang zu bringen sind, haben W. P. Bradley, A. W. Browne und C. F. Hale[2] am CO_2 in der Nähe des kritischen Punktes beobachtet. Nach den angestellten Versuchen hat es den Anschein, als ob das Kohlendioxyd auch oberhalb des kritischen Punktes in einem Zustande zu existieren vermag, den man als flüssig bezeichnen kann. Komprimiert man CO_2 zwischen 28 und 38° in weiten Cailletetschen Röhren, so beobachtet man kleine Kräuselungen (ripples), die an der Wand herabfließen.

Die Vff. haben dann eine Nebelbildung in der Nähe des kritischen Punktes beobachtet, die durch Vibrationen der Kompressionsröhre hervorgerufen wird und mit diesen zugleich wieder verschwindet oder sich etwas länger hält. Zur Nebelbildung scheint die Temp. zwischen 31,1 und 31,2° am geeignetsten zu sein. Das Erzeugen dieser Nebel ist ein gutes Mittel, um den Meniskus zu erkennen. So läßt er sich noch auf diese Weise 0,15° oberhalb der Temp. beobachten, bei der er wegen der optischen Gleichheit der beiden Phasen nicht mehr zu sehen ist. Die kritische Temp. des Kohlendioxyds wurde zu 31,26° mit einem Thermometer bestimmt, das den Umwandlungspunkt des Natriumsulfats zu 32,383° angab.

Die Lsl. des Nikotines in Wasser hat D. E. Tsakalotos[3] bei versch. Tempp. bestimmt. Für das benutzte Nikotin war $D_4^{20} = 1{,}00194$ und $n_D^{20} = 1{,}52893$. Die Lsl-kurve ist vollständig geschlossen.

1) Z. physik. Chem. **69**. 81.
2) Phys. Review **26**. 470. **27**, 90.
3) Bull. soc. chim. [4] **5**. 397.

Digitized by Google

O. Flaschner[1] hat seine Unterss.[2] über die Lsl-kurven von Pyridinderivaten in Wasser fortgesetzt.

	Unterer kritischer Lösungspunkt		Oberer kritischer Lösungspunkt	
4-Methylpiperidin	85°	und 16 bis 30%	189°	und 30 bis 36% Base
β-Picolin	49,4 bis 51,4°	„ 26 bis 35 „	151°	„ 42,3 „ „
3-Methylpiperidin	57°	„ 19,2 „	235°	„ 29,2 „ „
2,6-Lutidin	45,4°	„ 33,8 „	161,6 bis 163,4°	„ 40 bis 46 „ „

Die vier Lsl-kurven bilden geschlossene Ringe, deren Weite vom Vf. als Maß des Einflusses der chem. Konstitution auf die Lsl. betrachtet wird. Flaschner untersucht dann noch den Einfluß eines dritten Stoffes, des Kaliumchlorids, auf die Lage der kritischen Lsg-punkte.

In einer Unters. über die Theorie der konz. Lsgg. bespricht J. Timmermans[3] auch den Einfluß des Druckes auf die gegenseitige Mischbarkeit zweier Fll. Mit dem Drucke wächst auch die Mischbarkeit, so daß zwei nur teilweise ineinander lsl. Fll. bei einem bestimmten Drucke einen kritischen Lsg-punkt aufweisen und bei noch höherem Drucke miteinander vollkommen mischbar werden. Durch Änderung des Druckes kann man daher jedes Fl-paar in eine „vollkommene konz. Lsg." überführen. Der Druck, bei dem eben noch vollkommene Mischbarkeit stattfindet, ist der „kritische Enddruck" und wird durch die Anwesenheit dritter Stoffe beeinflußt. Im allgemeinen wächst der kritische Enddruck. Durch Zusatz eines dritten Stoffes wird dieser Enddruck erhöht, so daß der kritische Lsg-punkt verschoben wird und ein „Aussalzen" der einen Komponente stattfindet.

Im Anschluß an die Timmermansschen Erörterungen hat H. Limbach[4] die Einwirkung von Na_2CO_3 auf die Lsl. des Systems Wasser-Pyridin untersucht.

Dampfdrucke. — Eine originelle Methode zur Bestimmung des Dampfdruckes hat A. Ch. Cumming[5] angegeben. Sie beruht auf der Erkennung des Taupunktes in einer Atm., deren Wassergehalt mit der zu untersuchenden Lsg. oder dem Hydrate im Gleichgewichte steht. Die zu untersuchende Substanz wird in ein weithalsiges Gefäß gebracht, das evakuiert werden kann und in das ein kleines, mit Äther gefülltes Silbergefäß hineinragt. Durch den Äther wird

1) J. Chem. Soc. **95**. 668.
2) Jahrb. Elch. **15**. 98 (1908).
3) Bull. soc. chim. Belge. **23**. 129. 433.
4) Ib. **23**. 179.
5) J. Chem. Soc. **95**. 1772.

Digitized by Google

Luft gesaugt, bis die Temp. so weit gesunken ist, daß sich das Silbergefäß mit Tau beschlägt, worauf die Temp. des Äthers abgelesen wird. Die Wassertension, die dieser Temp. entspricht, ist dann die gesuchte Tension der Lsg. oder des Hydrates bei der Temp. des Thermostaten, in welchen der ganze App. eingetaucht ist. Die Versuche, die Cumming an Schwefelsäure versch. Konz. und an einigen Hydraten angestellt hat, beweisen die Brauchbarkeit dieser einfachen und schnell auszuführenden Methode.

Um kleine Dampfdrucke genau bestimmen zu können, hat W. Nernst einen App. konstruiert, der dann von L. Rolla[1] zur Tensionsmessung bei tiefen Tempp. benutzt worden ist. In einer Glasglocke befindet sich ein Metallschachtelsystem mit elastischem Deckel. Schachtel und Glocke stehen zuerst durch ein Rohr in Verb. und können durch eine Quecksilberluftpumpe evakuiert werden, worauf die Verb. zwischen beiden durch einen Quecksilberverschluß aufgehoben wird. Enthält die Glasglocke eine Substanz, deren Dampfdruck bestimmt werden soll, so stellt sich zwischen Glockenraum und Schachtelraum eine Differenz her, deren Größe durch einen, an dem beweglichen Deckel befindlichen Hebel auf eine Skala übertragen wird.

Mit diesem App. bestimmte Rolla die Tensionen des Eises zwischen —48,5 und —30° in guter Übereinstimmung mit den Werten von Scheel und Heuse.[2] Ferner wurden die Tensionen des Naphtalins, des Jod- und Brombenzols gemessen. Die Anwendung der Nernstschen Formeln ergab gute Werte. Die chem. Konst. des Naphtalins wurde zu 3,566 bestimmt.

Eine neue Methode zur Messung der Partialdrucke binärer Gemische schlagen M. A. Rosanoff, A. B. Lamb und F. E. Breithut[3] vor. Wenn ein binäres Fl-gemisch, dessen Komponenten im Verhältnis $\frac{x}{1-x}$ stehen, im Gleichgewicht mit einem Dampfe ist, welcher dieselben Komponenten im Verhältnis $\frac{P_1}{P_2}$ enthält, so kann ein gesättigter Dampf dieser Zus. durch die Fl. geleitet werden, ohne eine Veränderung zu bewirken oder selbst eine solche zu erleiden. Leitet man anderseits einen gesättigten Dampf von einer andern Zus. $\frac{P_1'}{P_2'}$ durch dieselbe Fl., so wird sich die Zus. derselben allmählich

1) Atti R. Accad. d. Lincei Rom [6] **18**. II, 365.
2) Ann. Phys. [4] **29**. 723; siehe Jahrb. Elch. **16**. 83 (1909).
3) Z. physik. Chem. **66**, 349; Am. Chem. J. **31**. 448.

Digitized by Google

ändern, bis das Verhältnis ihrer Komponenten, der Zus. des Dampfes $\frac{P_1'}{P_2'}$ entsprechend, $\frac{x'}{1-x'}$ geworden ist. Hiernach geht der Dampf unverändert durch die Fl. Da ferner eine Verdichtung des Dampfes oder eine Verdampfung der Fl. mit Temp-änderungen verbunden

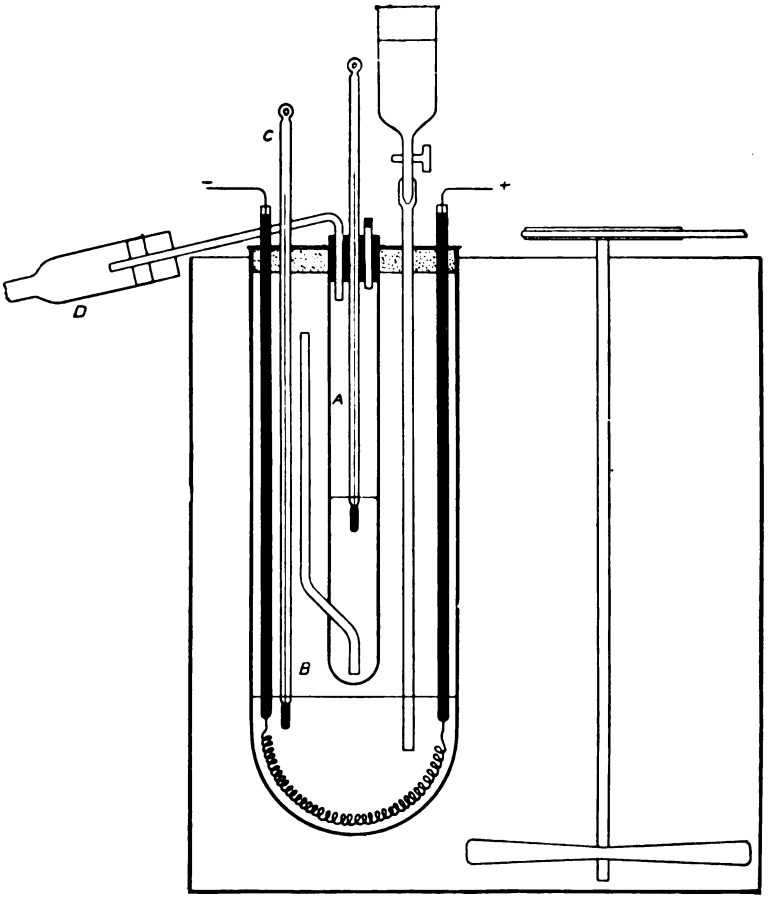


Fig. 7.

ist, so folgt, daß, falls ein gesättigter Dampf von bestimmter Zus. bei der Temp. T durch ein flüssiges Gemisch seiner Komponenten geleitet wird, sich die Temp. T' der Fl. allmählich T nähern wird, bis das Gleichgewicht erreicht worden ist.

Die Methode besteht demnach im Hindurchleiten eines gesättigen Dampfgemisches von konstanter Zus. durch ein flüssiges Gemisch derselben Bestandteile, und zwar geschieht dies in Fig. 7 in dem mit A

Digitized by Google

bezeichneten Gefäße. Dieses stellt den wesentlichsten Teil des App. dar. Es ähnelt dem innern Rohr des bekannten Landsberger-Beckmannschen Siedepunktapp. und soll als „Gleichgewichtskammer" bezeichnet werden. Es ist von einem zweiten Gefäß B umgeben, in dem die Erzeugung des konstant zusammengesetzten Dampfes erfolgt. Dieser wird dadurch erhalten, daß man in dem Gefäß B ein Fl-gemisch sieden läßt, dessen Zus. man durch Zufuhr des schneller verdampfenden Bestandteils konstant erhält, und zwar ist der Zufluß so geregelt, daß ein empfindliches Thermometer C, dessen Kugel in die in B siedende Fl. taucht, stationär bleibt. Bleibt dann das in der Gleichgewichtskammer A befindliche Thermometer ebenfalls konstant, so herrscht zwischen Dampf und Fl. Gleichgewicht. Dann wird die Zus. der Fl. und des kondensierten Dampfes analytisch festgestellt. Die wenigen angegebenen Zahlen stellen der Methode ein günstiges Zeugnis aus.

Die bekannte Beziehung von Duhem-Margules zwischen den Partialdrucken eines binären Gemisches und seiner Zus. sucht L. Gay[1] auf etwas allgemeinerer Grundlage abzuleiten, wobei er vom Massenwirkungsgesetze ausgeht. Er findet die Gleichung

$$dp_0 + \frac{S_1}{s_1} dp_1 + \frac{S_2}{s_2} dp_2 + \ldots = 0,$$

wo p die Partialdrucke der einzelnen Bestandteile der Mischung sind, S und s aber ihre relativen Mengen in der flüssigen und in der gasförmigen Phase. Für eine binäre, flüssige Mischung $A+B$ ist $S_1 = \frac{B}{A}$ und $s_1 = \frac{b}{a}$ im gasförmigen Zustande.

Die von Dolezalek entworfene Theorie der Dampfdrucke binärer Gemische[2] basiert auf der Annahme, daß zwischen den Molekülen versch. Assoziationsgrades einer Fl. ein Gleichgewicht besteht und daß der Partialdampfdruck jeder einzelnen dieser Molekülgattungen ihrer Konz. proportional und nur dieses ist. In die Rechnung geht demnach auch die Konst. dieses Gleichgewichtes ein. Um nun dem Einwand zu begegnen, daß die Dolezalekschen Formeln mit nur einer Konst. nur geschickt interpretierte Interpolationsformeln sind, versucht H. G. Möller[3] diese Konstt. nicht nur, wie es Dolezalek getan hat, aus den Partialdrucken des binären Gemisches AB selbst zu berechnen, sondern er benutzt zur Prüfung und Berechnung der Konstt.

1) C. r. **149**. 470.
2) Jahrb. Elch. **15**. 127 (1908).
3) Z. physik. Chem. **69**. 449.

Digitized by Google

für das Gemisch AB zwei andere Gemische AC und BD. Zur Berechnung der Partialdrucke des Systems CCl_4-$CH_3COOC_2H_5$ entnimmt er z. B. die Konstt. den Partialdrucken der Systeme CCl_4-C_2H_6 und $CH_3COOC_2H_5$-C_2H_5J. Die so berechneten Partialdrucke des ersten Systems stimmen mit den gefundenen überraschend gut überein, so daß hiermit wohl ein gewichtiger experimenteller Beweis für die Richtigkeit der Dolezalekschen Anschauungen erbracht ist.

Zu der Dolezalekschen Abhandlung über das Gleichgewicht binärer Gemische in Lsgg. und in Dampf[1] bringt W. Bein eine rechnerische Unters.[2] Er prüft die Dolezalekschen Formeln an den Dampfdrucken der Gemische Benzol-Äthylenchlorid, Benzoltetrachlorkohlenstoff und Aceton-Chloroform. Im ersten Falle liegt eine einfache Mischung vor, im zweiten Falle tritt in der flüssigen Mischung noch das Gleichgewicht $2CCl_4 \rightleftarrows (CCl_4)_2$ auf, während im letzten Falle Chloroform und Aceton eine Verb. bilden. Die sehr mühselige Durchrechnung ergab, daß in allen diesen Fällen die Gültigkeit des Dolezalekschen Dampfdruckgesetzes und des Massenwirkungsgesetzes streng erwiesen ist.

T. S. Patterson[3] weist in der früher[1] ref. Abhandlung Dolezaleks zur Theorie der binären Gemische und konz. Lsgg. einige unwesentliche Rechenfehler nach.

In einer sehr eingehenden Unters. über die Mannigfaltigkeit der Gestalten der Partial- und Totaldampfdruckkurven binärer Fl-gemische geht J. von Zawidzki[4] nach einer Besprechung der älteren Unterss. über dieses Problem von der Duhem-Margulesschen Gleichung $\frac{d \ln p_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1-x_1)}$ aus, wo p_1 und p_2 die Partialdrucke der beiden das System bildenden Komponenten 1 und 2 sind, deren relative Mengen in der flüssigen Phase durch die Molenbrüche x_1 und $(1-x_1)$ gegeben sind. Zur Auflsg. dieser partiellen Differentialgleichung hat Margules folgende zwei Funktionen aufgestellt:

$$p_1 = P_1 \cdot x_1^{\alpha_0} \cdot e^{\alpha_1(1-x_1) + \frac{\alpha_2}{2}(1-x_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x_1)^3 + \ldots}$$

$$p_2 = P_2 (1-x_1)^{\beta_0} \cdot e^{\beta_1 x_1 + \frac{\beta_2}{2} x_1^2 + \frac{\beta_3}{3} \cdot x_1^3 + \ldots}$$

Zawidzki zeigt nun, daß den Konstt. dieser Gleichungen die Bedeutung von relativen Lsl-koefff. zukommt. Durch die Größe dieser

1) Jahrb. Elch. **15**. 127 (1908).
2) Z. physik. Chem. **66**. 257.
3) Ib. **68**. 572.
4) Ib. **69**. 630.

Digitized by Google

Konstt. wird der Charakter der Partialdruck- und somit auch der Totaldruckkurve binärer Gemische vollkommen bestimmt. Man kann die Partialdrucke in Bruchteilen der Dampfdrucke der reinen Komponenten ausdrücken und erhält so die reduzierten Partialdrucke $\pi_1 = \frac{p_1}{P_1}$ und $\pi_2 = \frac{p_2}{P_2}$. Aus den Margulesschen Integralgleichungen ergibt sich eine Einteilung der reduzierten Partialdruckkurven in symmetrische und unsymmetrische, die sich dann noch weiter einteilen lassen. Analog werden auch die Totaldampfdruckkurven eingeteilt.

A. Makowiecki[1] hat eine Unters. über die Beziehungen zwischen der Zus. des Dampfes und der Lsg. von solchen binären Fl-gemischen angestellt, die Maxima und Minima des Dampfdruckes aufweisen. Er geht zu diesem Zwecke von der von van der Waals entw. Gleichung $\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{x_1}{1-x_1} \cdot e^{\frac{d\mu_1}{dx_1}}$ aus, wo x_1 die Zus. der binären Lsg. in Molenbrüchen, x_2 die des koexistierenden Dampfes und μ_1 das Potential der einen Komponente x_1 der Lsg. bedeutet. In Gemischen, die ein Maximum oder Minimum des Dampfdruckes besitzen, kann man die Zus. der versch. Gemische durch zwei Komponenten ausdrücken, von denen die eine die Zus. des Gemisches mit dem Maximum oder Minimum, die andere aber eine der Ausgangskomponenten ist. Unter diesen Bedingungen wird $\frac{d\mu_1}{dx_1}$ konstant und man erhält die einfachere Gleichung $\frac{x_2}{1-x_2} = \frac{x_1}{1-x_1} \cdot K$. Makowiecki kann diese Formel an mehreren, früher von ihm und anderen[2] experimentell untersuchten Beispielen gut bestätigen, nämlich an den Systemen: Diäthylenäther - Wasser[3], Aceton - Schwefelkohlenstoff, Methylal-Schwefelkohlenstoff, Äthylacetat-Äthyljodid und Aceton-Chloroform. Bemerkenswert ist die Folgerung aus der abgeleiteten Formel, daß der Verteilungskoeff. der betreffenden Komponente zwischen flüssiger und gasförmiger Phase für jede Kategorie der Gemische eine konstante Größe ist.

Wenn man bei flüssigen Gemischen, die aus zwei Komponenten mit einem Maximum oder Minimum des Dampfdruckes bestehen, die oben erörterte Annahme macht, daß sie sich aus dem Gemisch der maximalen oder minimalen Dampfspannung als einer Komponente

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1715.
2) J. v. Zawidzki, Z. physik. Chem. **35**. 129 (1900).
3) Jahrb. Elch. **15**. 131 (1908).

Digitized by Google

unter Zusatz der einen oder der andern Ausgangskomponente aufbauen, so muß es möglich sein, mit Hilfe eines geeigneten Dephlegmators eine quantitative Trennung des Maximumgemisches aus jedem beliebigen Gemische vorzunehmen. Mit Hilfe eines von D. Gadaskin[1] konstruierten Dephlegmators trennen Gadaskin und Makowiecki[2] dann wirklich Gemische von Diäthylenäther und Wasser durch eine einzige Destillation so, daß sie das Gemisch mit dem maximalen Dampfdrucke erhalten. Makowiecki[3] hat diese Versuche noch weitergeführt und zeigt, daß dieses Gemisch auch dann überdestilliert, wenn der Lsg. Lithiumchlorid oder Kaliumkarbonat zugesetzt wird. Das Maximumgemisch verhält sich also unter diesen Bedingungen wie eine einheitliche Fl. von konstanter Zus.

Das Gesetz der konstanten Diss-drucke ist häufig experimentell nur mangelhaft bestätigt. Dies liegt, wie H. Le Chatelier[4] ausführt, häufig daran, daß bei der Diss., z. B. des $CaCO_3$, poröse Massen zurückbleiben, die dann auf die gasförmige Phase kapillare Kräfte ausüben. Man kann diesen Übelstand vermeiden, indem man dem diss. System eine kleine Menge eines Stoffes hinzufügt, der als Lsg-mittel zu fungieren vermag. Fügt man z. B. zum Calciumkarbonat 5 bis 10% Alkalikarbonat, so schmilzt dieses bei genügend starkem Erhitzen und sättigt sich mit $CaCO_3$ und CaO. Diese gesättigte Lsg. steht mit dem ungelösten $CaCO_3$ im Gleichgewicht und bewirkt sowohl eine schnellere Einstellung des Tensionsgleichgewichts als auch Unabhängigkeit von kapillaren Kräften.

Eine neue Bestimmung des Sättigungsdruckes von Wasserdampf unter 0° nach der statischen Methode haben K. Scheel und W. Heuse[5] vorgenommen, da die älteren Werte von Regnault mit den späteren von Juhlin und Marvin schlecht übereinstimmen. Es wurde die Tension des Wassers zwischen 0° und —10°, die des Eises zwischen 0° und —68° bestimmt. Der Unterschied der beiden Tensionskurven erreicht bei —11,7° ein Maximum, wie es Thiesen auf Grund thermodynamischer Betrachtungen vorausgesagt hatte (vgl. nebenstehende Tabelle).

Da Scheel und Heuse ihre Messungen durch eine Formel nicht wiedergeben können, schlägt M. Thiesen[6] eine früher von

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 752 (1908).
2) Ib. **41**. 1160.
3) Ib. **41**. 1171.
4) Z. physik. Chem. **69**. 90; C. r. **149**. 250.
5) Ann. Phys. [4] **29**. 723.
6) Ib. **29**. 1057.

Digitized by Google

Tafel für die Sättigungsdrucke des Wasserdampfes in mm

1. über Eis.

Temp.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0°	4,579	4,219	3,885	3,575	3,288	3,022	2,776	2,548	2,337	2,143
— 10	1,963	1,797	1,644	1,503	1,373	1,253	1,143	1,041	0,948	0,863
— 20	0,784	0,712	0,646	0,586	0,530	0,480	0,434	0,392	0,354	0,319
— 30	0,288	0,259	0,233	0,209	0,188	0,168	0,151	0,135	0,120	0,108
— 40	0,096	0,085	0,076	0,068	0,060	$0,053_8$	$0,047_8$	$0,042_5$	$0,037_8$	$0,033_5$
— 50	$0,029_6$	$0,026_2$	$0,023_1$	$0,020_3$	$0,17_8$	$0,015_6$	$0,013_6$	$0,011_8$	$0,010_2$	$0,008_7$
— 60°	$0,007_3$	$0,006_1$	$0,004_9$	$0,003_8$	$0,002_9$	$0,002_3$	$0,001_7$	$0,001_2$	$0,000_8$	—

2. über Wasser.

0°	4,579	4,259	3,958	3,678	3,415	3,171	2,942	2,727	2,525	2,332
— 10°	2,160	1,996	1,843	1,701	1,568	1,445	1,331			

ihm entw. Gleichung zur Wiedergabe der Messungen vor: $\lg \frac{p}{p_0} = C \cdot \frac{A}{T}$, wo p_0 und p die Dampfspannung des Eises bei 0° und bei der Beobachtungstemp. t, bzw. T in absoluter Zählung, und C eine Konst. bedeutet. Indessen muß man C hier wiederum als Temp-funktion $C = 9{,}632\,(1 - 0{,}00035\,t)$ betrachten. Auch durch eine andere Gleichung: $\lg \frac{p}{p_0} = 8{,}891 \frac{t}{252 + t}$ lassen sich die Beobachtungen befriedigend wiedergeben.

Den Dampfdruck des Chlors haben F. M. G. Johnson und D. McIntosh[1] gemessen und sind dabei zu denselben Werten gekommen, die früher Knietsch[2] erhalten hatte.

Temp.	Druck	Temp.	Druck
— 105,7°	8 mm	— 33,7°	760 mm
— 101,5°	9,2 „ (Gefrierpunkt)	— 32°	820,5 „
— 65,9°	141,5 „		

Die Dichte des flüssigen Chlors läßt sich durch die Formel $D_t = 1{,}725 - 0{,}00243\,(100 + t)$ wiedergeben und beträgt beim Siedepunkte 1,568. Die Temp-abhängigkeit der mol. Oberflächenenergie $\gamma (M V)^{2/3}$, die bei — 28,7° gleich 322,7, bei — 61,5° 390,6 beträgt,

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1138.
2) Lieb. Ann. **259**. 124.

Digitized by Google

ist normal und hat den Wert 2,04, so daß das flüssige Chlor biatomar ist.

Die Dampfdrucke einer Reihe gesättigter Lsgg. hat A. Speranski[1] bestimmt, und zwar im Bremer-Froweinschen Tensimeter mittels α-Bromnaphtalin als Manometerfl.

1. $NaNO_3$ als Bodenkörper.

t:	23,8	25,8	27,8	29,8	31,8	34,8	35,8	36,8	37,8°
p:	16,27	18,35	20,41	22,67	25,25	29,57	31,06	32,81	34,57 mm.

2. NaCl als Bodenkörper.

t:	23,88	27,48	31,1	34,4	37,2	40,32	42,25	45,32°
p:	16,79	20,72	25,43	30,61	35,77	42,29	46,79	54,92 mm.

3. KCl als Bodenkörper.

t:	23,2	26,3	29,34	32,21	35,7	38,36	41,87	45,11	47,89	51,1°
p:	18,58	22,09	25,88	30,28	36,50	41,79	50,10	58,65	67,36	78,6 mm.

4. Weinsäure als Bodenkörper.

t:	22,7	26,18	29,11	31,17	34,63	38,05	41,7	43,22	46,31°
p:	18,43	21,95	25,40	28,11	33,32	39,19	46,63	49,88	57,6 mm.

5. Resorcin als Bodenkörper.

t:	20,8	23,18	25,1	28,16	31,17	35,12	38,1	40,33°
p:	15,97	18,17	20,16	23,62	27,54	33,19	38,20	42,18 mm.

Diese Zahlen lassen sich durch die Bertrandsche Formel $p = k\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$ befriedigend wiedergeben. Die Abhängigkeit des Druckes p von der Sättigungskonz. c läßt sich durch die Gleichung $\lg p = a \cdot \lg c + b$ ausdrücken, wo a und b Konstt. sind. Die Werte der Konstt. sind in folgender Tabelle enthalten.

	$NaNO_3$	NaCl	KCl	Weinsäure	Resorcin	$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$
$\lg k$.	7,5172	7,85418	7,60807	7,17286	7,16025	7,83436
λ . .	74,8	78,116	74,99	70,46	70,48	81,56
$\lg a$.	1,082782	2,600604	0,991544	1,05845	0,70997	1,521315
b . .	−19,09446	−141,1724	−12,60504	−18,99518	−7,55975	50,823605

Die letzte Formel läßt sich auch umformen in $\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^a$. Zieht man die Bertrandsche und die hier gegebene Druckkonz-formel zusammen, so erhält man $c = A\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^n$, wo $\lg A = \frac{\lg k - b}{a}$ und

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 90.

Digitized by Google

$n = \frac{50}{a}$ ist. Demnach wird durch die Bertrandsche Formel auch die Temp-abhängigkeit der Lsl. zum Ausdruck gebracht, was auf die große Ähnlichkeit zwischen Verdampfungs- und Lsl-erscheinungen hinweist.

L. G. Gouy[1] hat sich mit der Änderung der Dampfspannung einer Fl. beschäftigt, die elektrisiert worden ist. Liegt eine Elektrolytlsg. vor, so wird die Dampfspannung durch das elektrische Feld verkleinert, da an der Oberfläche der Fl. eine Ionenanhäufung stattfindet.

E. Löwenstein[2] hat im Anschluß an ältere Unterss. G. Tammanns die Dampfspannung von Hydraten untersucht, deren Tension sich kontinuierlich mit dem Wassergehalt der Hydrate ändert. Die Versuchsanordnung bestand darin, daß die Hydrate so lange über Schwefelsäurelsgg. stehen gelassen wurden, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen keine Gewichtsänderungen mehr gaben. Dann wurde die Tension dieser Schwefelsäure und damit auch die des Hydrates aus der Konz. der Schwefelsäure bestimmt. Für eine Reihe von kristallisierten Hydraten, die bei der Wasserabgabe klar bleiben, wurden die Dampfdrucke in ihrer Abhängigkeit von dem Wassergehalte bestimmt und gefunden, daß die Dampfspannungen mit abnehmendem Wassergehalte kontinuierlich sinken. Diese Erscheinung wurde an folgenden Hydraten beobachtet: An der Zeolithen Chabasit, Desmin, Heulandit und an versch. Substitutionsprodukten derselben, ferner am Strychninsulfat und an den Hydraten $Al_2Na_3(NH_4)_3 \cdot 6(C_2O_4) \cdot 7H_2O$ und dem entsprechenden Ferrisalz, während sie zwei Moleküle Wasser verlieren. Bei den Oxalaten von Cer, Lanthan, Erbium, Yttrium und Thorium, deren Dampfspannung sich gleichfalls mit abnehmendem Wassergehalte änderte, war es wegen der geringen Größe der Kristalle nicht möglich festzustellen, ob sie klar bleiben oder sich trüben.

Es wurden dann die Dampfspannungskurven von hydratischen Kieselsäuren versch. Herkunft bestimmt. Auch hier beobachtet man Kontinuität. Demnach bilden diese Kieselsäuren keine Hydrate, in denen das Verhältnis $SiO_2 : H_2O$ ganzzahlig ist. Die Dampfdrucke der versch. Kieselsäuren sind nicht identisch. Die Unters. von versch. Tonen ergab, daß die meisten Tone das Wasser in zwei versch. fest gebundenen Anteilen enthalten, nämlich locker gebundenes hydratisches Wasser und fest gebundenes Konstitutionswasser, das selbst

1) C. r. **149**. 822.
2) Z. anorg. Chem. **63**. 69.

Digitized by Google

über 97proz. H_2SO_4 nicht entweicht. Aus diesen Unterss. über die Tone geht hervor, daß man wohl fürs erste mindestens die folgenden 6 Gruppen von Tonen zu unterscheiden hat:

1. Feuerfeste, plastische Tone; Lehm, sedimentäre Tone: $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O \cdot aq$.
2. Halloysite: $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 1H_2O \cdot aq$.
3. Kaoline: $4SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 3H_2O \cdot aq$.
4. Collysit: $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O \cdot aq$.
5. Pyrophyllit: $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$.
6. Montmorillonit: $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O \cdot aq$.

P. Pawlow hat seine Betrachtungen[1] über den Dampfdruck von Körnern einer festen Substanz durch eigene Versuche qualitativer Art ergänzt[2], indem er unter dem Mikroskop die Veränderungen beobachtete, die Kristallsplitter versch. Größe im Laufe der Zeit erfuhren. Es ergab sich durchweg, daß die größeren Partikelchen auf Kosten der kleineren wachsen, so daß diese den größeren Dampfdruck besitzen. Zur Unters. gelangten ausschließlich org. Stoffe, wie Menthol, Salol, Guajacol, Jodoform usw.

D. Zavriew[3] hat die Dampfdrucke des kohlensauren Kalkes nach der dynamischen Methode von Brill[4] gemessen, hat dabei aber große Substanzmengen angewendet und nicht die Temp. des Ofens, sondern die der Substanz selbst gemessen. Die Tension erreicht Atmosphärendruck bei der ungewöhnlich hohen Temp. 910°. Zwischen 700 und 950° verläuft die Tensionskurve so, wie sie auch Debray gefunden hatte. Anzeichen für das Auftreten einer anderen Phase als CaO sind nicht vorhanden. Eine Bildung von basischem Calciumkarbonat, die Raoult angenommen hatte, konnte zwischen 500 und 600° nicht nachgewiesen werden. Die Unstimmigkeiten sind auf die wechselnde Beschaffenheit der Oberfläche zurückzuführen. Bei tieferen Tempp. scheinen feste Lsgg. aufzutreten.

Einen recht klaren Vortrag über die chem. Gleichgewichte bei metallurgischen Rkk. hat R. Schenck[5] gehalten.

---

1) Jahrb. Elch. **15**. 266 (1908).
2) Z. physik. Chem. **68**. 316.
3) J. chim.-phys. **7**. 31. Vgl. auch Jahrb. Elch. **14**. 122 (1907).
4) Jahrb. Elch. **12**. 76 (1905).
5) Z. f. Elektroch. **15**. 584; Metall. **6**. 505. Vgl. Jahrb. Elch. **15**. 114 (1908).

Digitized by Google

III. Homogene Gleichgewichte.

Allgemeines. — Über das Wesen der Lsgg. auf Grund der neueren physik.-chem. Unterss. berichtet in zusammenfassender Weise C. Gillet.[1]

Eine theoretische Betrachtung über die Theorie der konz. Lsgg. rührt von J. Timmermans[2] her. Die Anomalien, welche sich in der Kurve der Abhängigkeit einer Eigenschaft eines binären Gemisches von der Konz. in Form eines Maximums oder Minimums zeigen, sind nicht auf chem. Rkk. zwischen den beiden Komponenten zurückzuführen. Diese Anomalien sind nur scheinbar und finden ihre Erklärung durch Anwendung der van der Waalsschen Theorie. Es wird nun der Einfluß des Druckes auf die gegenseitige Mischbarkeit unvollkommen mischbarer Fl-paare in Betracht gezogen. Durch Erhöhung des Druckes wird die gegenseitige Mischbarkeit meistens gesteigert, so daß man bei genügend starken Drucken den kritischen Lsg-punkt erreichen und nach Überschreitung desselben in das Gebiet homogener Lsgg. kommen kann. Man kann demnach ebenso wie zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase eines Einstoffsystems auch hier zwischen den versch. Zuständen des Zweistoffsystems eine vollkommene Kontinuität annehmen. Der Einfluß des Druckes auf die Mischbarkeit, der aus den wenigen vorhandenen experimentellen Daten in diesem Gebiete etwas kühn extrapoliert worden ist, wird nun zur Erklärung des Aussalzens benutzt. Aussalzbare Fll. befinden sich nahe bei ihrem kritischen Endpunkte, bei dem Drucke, bei dem eben noch vollkommene Mischbarkeit stattfindet. Wird dieser kritische Enddruck durch Zusatz eines dritten Stoffes passend geändert, so kann Entmischung eintreten. Experimentelle Belege zu dieser Hypothese werden nicht beigebracht.

E. Biron[3] hat die nichtchem. Wechselwirkungen der Stoffe in Lsgg. aufeinander untersucht. Er nimmt die Existenz von „isofluiden Fll." an, deren Molekeln beim Vermischen keine Wirkung aufeinander ausüben, so daß die Eigenschaften der Lsg. sich streng additiv berechnen lassen aus den Eigenschaften der Komponenten. Wenn Abweichungen von der Additivität eintreten, so ist dies auf chem. Wechselwirkungen zurückzuführen. Zwischen den Lsgg. der isofluiden Fll. und denjenigen miteinander reagierender Fll. gibt es eine un-

1) Bull. soc. chim. Belg. **23**. 119.
2) Ib. **23**. 129.
3) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **41**. 569.

Digitized by Google

unterbrochene Reihe von Übergängen. Wenn die Abweichungen der Eigenschaften vom additiven Verhalten nur gering sind, kann man erwarten, daß diese Abweichungen bestimmten einfachen Gesetzen unterworfen sind.

Biron betrachtet zuerst die Dichten binärer Fl-gemische, deren Komponenten nichtassoziierte Fll. sind und außerdem dem Gesetze der korrespondierenden Zustände gehorchen. Hat man die Gewichtsmengen x und $1-x$ der beiden Bestandteile, deren spez. Volumina v_1 und v_2 sind, miteinander gemischt, so muß das spez. Volumen der Mischung nach der Additivitätsregel gleich $v = v_1 x + v_2 (1-x)$ sein, und da die Dichte $D = \frac{1}{v}$ ist, so wird $D = \frac{D_1 \cdot D_2}{D_2 x + D_1 (1-x)}$. Die Dichten isofluider Fll. werden diesem Gesetze gehorchen, während die nichtisofluiden Stoffe abweichen werden. Diese Abweichungen $\triangle$ werden aber nach dem Massenwirkungsgesetze in naher Beziehung zu der Anzahl Moleküle m_1 und m_2 der beiden Bestandteile stehen. Die beobachtete Abweichung läßt sich nun meistens durch die Größe $\pm K \cdot m_1 \cdot m_2$ ausdrücken, wo K eine Konst. ist, und man erhält die allgemeine Formel $D = \frac{D_1 \cdot D_2}{D_2 \cdot x + D_1 (1-x)} \pm K \cdot m_1 \cdot m_2$. Für eine größere Anzahl von Fll. wurden die Dichten bei 20° neu bestimmt und dann wurde K für versch. binäre Gemische berechnet (siehe nebenstehende Tabelle).

Ein Teil der in der Tabelle enthaltenen Zahlen stammt von Linebarger, ein anderer von Brown. Das Mol-vol. ergibt sich zu

$$v = 100\, v_2 + (v_1 - v_2 - 100\, K) m_1 + K m_1^2,$$

oder wenn wir von Mol-prozz. zum Mol-bruch übergehen,

$$v_{12} = v_2 + (v_1 - v_2 - 100\, K) x + 100\, K x^2,$$

eine parabolische Gleichung, die sich durch die allgemeine Form

$$v_{12} = A + Bx + Cx^2$$

wiedergeben läßt. Der Differentialquotient des Mol-vol. nach der Zus. $\frac{dv_{12}}{dx}$ ist demnach eine lineare Funktion der Zus.

Auf Grund der Abweichungen vom additiven Verhalten beim Vermischen von Fll. wollen auch J. Holmes und Ph. J. Sageman[1] eine Theorie der Lsgg. entwickeln.

---

1) J. Chem. Soc. **95**. 1919.

Digitized by Google

Nr.	Gemische	$D_{1\,4^0}^{20^0}$	$D_{2\,4^0}^{20^0}$	K
1	$CH_3COOCH_3 + HCOOC_2H_5$	0,9346	0,9175	+ 0,0001
2	$C_6H_6 + CCl_4$	0,8790	1,5937	+ 0,0001
3	$C_6H_6 + C_6H_5Br$	0,8790	1,4960	+ 0,0003
4	$C_6H_5Cl + C_6H_5Br$	1,1065	1,4960	— 0,0005
5	$C_6H_5 \cdot CH_3 + C_6H_5COOC_2H_5$	—	—	— 0,0007
6	$C_6H_6 + C_6H_5Cl$	0,8790	1,1065	— 0,0010
7	$C_6H_5 \cdot CH_3 + CCl_4$	—	—	— 0,0011
8	$CH_3COOC_2H_5 + HCOOC_2H_5$	0,9001	0,9175	— 0,0012
9	$CH_3COOC_2H_5 + HCOOCH_3$	0,9001	0,9346	— 0,0013
10	$C_2H_4Cl_2 + C_2H_4Br_2$	1,2551	2,1804	— 0,0024
11	$(C_2H_5)_2O + CS_2$	—	—	— 0,0024
12	$C_6H_6 + C_6H_5 \cdot CH_3$	0,8790	0,8661	— 0,0038
13	$C_6H_5 \cdot CH_3 + C_6H_5Cl$	0,8661	1,1065	+ 0,0042
14	$C_6H_6 + CH_3COOC_2H_5$	—	—	— 0,0045
15	$C_6H_5 \cdot CH_3 + C_6H_5Br$	0,8661	1,4960	+ 0,0054
16	$CHCl_3 + CCl_4$	1,4867	1,5937	— 0,0065
17	$CCl_4 + C_6H_5Cl$	1,5937	1,1065	+ 0,0065
18	$C_6H_6 + CHCl_3$	—	—	— 0,0074
19	$CCl_4 + C_6H_5Br$	1,5937	1,4960	+ 0,0086
20	$C_6H_6 + C_2H_4Br_2$	—	—	— 0,0096
21	$C_6H_6 + C_2H_4Cl_2$	0,8790	1,2551	— 0,0097
22	$C_6H_5 \cdot CH_3 + C_6H_5 \cdot NO_2$	—	—	+ 0,0109
23	$CCl_4 + CS_2$	—	—	— 0,0129
24	$CHCl_3 + CS_2$	—	—	— 0,0204
25	$C_6H_6 + CS_2$	—	—	— 0,0243
26	$C_6H_6 + (C_2H_5)_2O$	—	—	+ 0,0261
27	$C_2H_5J + CH_3COOC_2H_5$	1,9365	0,9006	— 0,0305

Den Einfluß der Zentrifugalkraft auf das Gleichgewicht chem. Systeme hat A. Dumanski[1] untersucht. Er hat im Anschluß an die Unterss. von Des Coudres, Bredig u. a. Konz-änderungen in Lsgg. von CdJ_2, $FeCl_3$ und $HgNO_3$ durch andauerndes Zentrifugieren hervorrufen können. Nach dem Aufheben des Zentrifugierens blieben diese Konz-unterschiede erhalten. Dumanski nimmt daher an, daß in den untersuchten Systemen tiefergreifende chem. Veränderungen vor sich gegangen sind. So soll in den $FeCl_3$-Lsgg. der Hydrolysengrad durch die Zentrifugalkraft geändert worden sein.

A. Doroszewski und M. Roshdestwenski haben die Dichten der Wasser-Methylalkohol-[2] und der Wasser-Propylalkoholgemische[3] bestimmt.

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1306.
2) Ib. **41**. 977. 3) Ib. **41**. 1428.

Digitized by Google

Gew.-Proz. CH_3OH	D_{15}^{15}	Gew.-Proz. CH_3OH	D_{15}^{15}
0	1,000 00	55	0,909 18
5	0,991 16	60	0,898 59
10	0,983 27	65	0,887 39
15	0,976 03	70	0,875 84
20	0,968 99	75	0,863 76
25	0,961 92	80	0,851 22
30	0,954 49	85	0,838 15
35	0,946 53	90	0,824 68
40	0,938 02	95	0,810 70
45	0,928 96	100	0,796 47
50	0,919 32		

Gew.-Proz. C_3H_7OH	D_{15}^{15}	Gew.-Proz. C_3H_7OH	D_{15}^{15}
0	1,000 00	55	0,902 88
5	0,992 28	60	0,892 62
10	0,985 93	65	0,882 47
15	0,980 00	70	0,872 34
20	0,972 86	75	0,862 23
25	0,963 94	80	0,852 00
30	0,954 01	85	0,841 75
35	0,943 94	90	0,831 24
40	0,933 72	95	0,820 31
45	0,923 38	100	0,808 04
50	0,913 14		

Gasgleichgewichte. — Um die Diss-gleichgewichte von Gasen, die Quecksilber angreifen, bestimmen zu können, hat M. Bodenstein das Spiralmanometer ganz aus Quarz herstellen lassen. In Gemeinschaft mit M. Katayama[1] hat er dann die Disss. $H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + SO_3$ und $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$ untersucht. Die Diss. der H_2SO_4 läßt sich innerhalb der angewendeten Tempp. 325° und 483° durch die Gleichung $\lg K = -\frac{22\,850}{4{,}571 \cdot T} + 0{,}75 \cdot \lg T - 0{,}000\,57 \cdot T + 4{,}086$ wiedergeben, wenn $K = \frac{[H_2O][SO_3]}{[H_2SO_4]}$ ist.

Die Diss-verhältnisse des Stickstoffdioxyds sind etwas verwickelter, da dieses Gas bei Tempp. jenseits 200° in Sauerstoff und Stickoxyd zerfällt: $2\,NO_2 = 2\,NO + O_2$. Die beobachteten Diss-drucke

1) Z. physikal. Chem. **69**. 26.

Digitized by Google

lassen sich dann aber bis fast zu 700° hinauf durch die Gleichung $\lg K_p = -\frac{27\,400}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \cdot \lg T + 3$ wiedergeben.

A. Holt jr. hatte vor einigen Jahren[1] Wasserdampf an glühenden Pt-Drähten zersetzt und bei 1000° Diss-werte erhalten, die mit den von Nernst und v. Wartenberg gefundenen gut übereinstimmten, bei höheren Tempp. aber nicht mehr. Eine neue Unters.[2] zeigt ihm, daß seine alten Versuche erhebliche Fehlerquellen enthielten. Die neuen Versuche stimmen mit denen von Nernst und v. Wartenberg und von Langmuir und Löwenstein gut überein.

Durch mehrere Unstimmigkeiten zwischen den theoretischen Berechnungen und den experimentellen Versuchsergebnissen haben sich Fr. Haber und R. Le Rossignol[3] veranlaßt gesehen, die Verhältnisse der Kohlensäurediss. in der Kohlenoxydknallgasflamme einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Aus einer Kohlenoxydsauerstoffflamme wurde mit einer Silberkapillare, die in geeigneter Weise von kaltem Wasser durchflossen wurde, über dem Innenkegel Gas abgesogen und analysiert. Innerhalb ziemlich großer Absaugegeschw-grenzen änderte sich die Zus. des Gases nicht, so daß also der Gleichgewichtszustand stabilisiert war. Der Temp. dicht über der Spitze des Verbrennungskegels entspricht eine Diss. von rund 37%, während die Gleichgewichtskonst. $K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}}$ ungefähr 4 ist. Eine Erörterung der Temp-verhältnisse an der Hand der spez. Wärmen nach Langen führte auf einen Wert dicht über 2600°. Dabei zeigen sich Andeutungen für die Bildung eines endothermen Produktes, das in kleiner Menge auftritt und beim Abschrecken nicht stabilisiert werden konnte.

Diese Unterss. sind dann in umfassender Weise von Fr. Haber in Gemeinschaft mit H. J. Hodsman[4] weitergeführt worden. Es zeigte sich, daß bei der Kohlenoxydknallgasflamme der Wasserdampf eine Rolle spielt, und daß man mit befeuchtetem Kohlenoxyd besonders regelmäßige Werte erhält, welche auf dieselben Werte für die Tempp. führen, die Haber und Le Rossignol angegeben haben. Weiter ergab sich, daß, je größer der Teildruck des Sauerstoffs im Flammengase wird, um so stärker ein endothermes Produkt sicht geltend macht,

1) Phil. Mag. [6] **13**. 630.
2) Ib. [6] **17**. 715.
3) Z. physik. Chem. **66**. 181.
4) Ib. **67**. 343.

Digitized by Google

das aus dem Sauerstoff sich bildet. Qualitativ konnte Ozon in der Flamme nachgewiesen werden. Die Ausdehnung der Unters. auf die Acetylenflamme führte zu der Bestätigung des Schlusses, daß der Diss-zustand der Gase in der Kohlenoxydknallgasflamme durch die Zus. der abgesogenen Proben so weit richtig dargestellt wird, als nicht der Einfluß des endothermen aus Sauerstoff entstehenden Produktes die Verhältnisse trübt. Weiter ergab sich, daß die benutzte Vorrichtung, um die Gase aus der Flamme zu gewinnen, die Bildung von Wasser aus H_2 und O_2 wesentlich unvollkommener hintanzuhalten vermag als die Vereinigung von CO und O_2 zu CO_2. Das Studium der Wasserstoffsauerstoffflamme bestätigte dies. Aus dieser Flamme erhält man mittels der Absaugekapillare Gase, welche nicht dem Gleichgewichte bei der Flammentemp., sondern demjenigen einer tieferen auf dem Abkühlungswege durchlaufenen Temp. angehören. Qualitativ läßt sich in der Knallgasflamme ebenfalls O_3 nachweisen. Der Nachweis von H_2O_2 bereitet hingegen Schwierigkeiten. Eine theoretische Erörterung führt zu dem Schlusse, daß die thermischen Gleichgewichtsgehalte für O_3 und H_2O_2 nicht notwendig bei den Flammentempp. bereits erhebliche Werte haben müssen. Bei allen drei Flammen entstehen nitrose Produkte, deren Konz. am Flammensaum am größten ist. Bei der Acetylensauerstoffflamme, welche am meisten nitrose Produkte liefert, wurde in vorläufiger Art festgestellt, daß die nitrosen Produkte, berechnet auf Stickoxyd im Rauchgas, etwas über 4 Vol-proz. auf 100 Volumina CO_2 ausmachen. Was die Temp. der drei untersuchten Flammen angeht, so ist die Kohlenoxydknallgasflamme die kälteste, die Acetylenknallgasflamme die heißeste. Für die Kohlenoxydsauerstoffflamme beträgt die Temp. in Übereinstimmung mit Haber und Le Rossignol etwas über 2600°, die Wasserstoffsauerstoffflamme ist 200° heißer, also 2800 bis 2900°. Die Acetylensauerstoffflamme dürfte bei dem theoretischen Verhältnis von Acetylen zum Sauerstoff die Temp. 3000° erreichen.

Haber und Hodsman schließen ihre schönen Unterss. mit den Worten: „Wir halten dafür, daß die elektrische Diss. in den Flammengasen von 2500° aufwärts für das Verständnis des chem. Verhältnisses vornehmlich von Bedeutung ist.“

Fr. Haber und J. E. Coates[1] behandeln in einer ausführlichen Unters. die Entstehung nitroser Produkte bei der Verbrennung des Kohlenoxyds. Bei gewöhnlichem Druck entstehen auch dann nur kleine Mengen, wenn man die Flammentemp. durch die Verwendung

1) Z. physik. Chem. **69**. 337.

Digitized by Google

eines hälftigen Gemisches von N_2 und O_2 an Stelle von Luft und durch Vorheizung der Gase auf 800° bringt. Sehr viel größere Ausbeuten an nitrosen Produkten erreicht man mit derselben O_2-N_2-Mischung, bezogen auf die gleichzeitig entstehende CO_2, wenn man den Druck bei der Verbrennung auf mehr als 5 Atm. erhöht. Ohne Vorheizung sind mit einem hälftigen Gemisch von N_2 und O_2 bei der Druckverbrennung nitrose Produkte in einem Betrage zu erhalten, der 4 bis 5 Mol. HNO_3 auf 100 Mol. CO_2 entspricht. Durch Zuhilfenahme einer Vorheizung kann man auf 6 Mol. gelangen. Luft liefert auch bei der Druckverbrennung nur kleine Ausbeuten, wenn man ohne Vorheizung arbeitet. Bei der Anwendung von Vorheizung aber hält es nicht schwer, bis auf 3 Mol. HNO_3 für 100 Mol. CO_2 zu kommen.

Vom Standpunkte der Theorie bietet der in diesem Ergebnis gelegene Nachweis Interesse, daß eine Drucksteigung außerordentlich viel wirksamer ist wie eine starke Temp-erhöhung. Der Temp-koeff. der Rk-gschw. ist also sicherlich in dem hier in Betracht kommenden Gebiete, welches über 2000° liegt, ungemein klein. Die Ausbeuten lassen sich theoretisch unter der Annahme berechnen, daß lediglich NO, entsprechend dem thermischen Gleichgewicht, bei der Vereinigung von N_2 und O_2 unter der Wirkung der hohen Temp. entsteht, und daß der in der Nähe von 2400° eingestellte größte NO-Gehalt bei der Abkühlung nicht weiter verändert wird. Für die Bildungsgschw. der nitrosen Produkte scheinen die Sondereigenschaften der Flamme eine große Rolle zu spielen. Über die bekannten Einflüsse der Massenwirkung und der Temp. lagert sich, nach den Versuchen zu schließen, ein katalytischer Effekt über, welcher zu einer rascheren NO-Bildung im Rk-gebiete, d. h. im Flammensaume, führt. Die an dieser Stelle bestehende Ionisation ist wohl als die Ursache der katalytischen Wirkung anzusehen. Die beschleunigte Einstellung der Stickoxydgleichgewichte in den untersuchten CO-Flammen ist mit der beschleunigten Einstellung des Wassergasgleichgewichtes in der Bunsenflamme in dieselbe Kategorie von Lsgg. zu zählen, welche durch Vermittlung der Gasionen zu rascherem Ablauf gebracht werden.

Stickoxyd bildet sich aus N_2 und O_2 im Lichtbogen und Funken, bei Verbrennungsprozessen und an weißglühenden festen Flächen. In diesen drei Fällen besteht zugleich hohe Temp. und starke Ionisation. Eine Betrachtung, welche nur die hohe Temp. und ihren thermodynamischen Einfluß auf den Vorgang berücksichtigt, scheint in allen drei Fällen zu genügen, um die erreichbare Konz. wenigstens bei gewöhnlichem und erhöhtem Druck abzuleiten. Eine

Digitized by Google

Betrachtung, welche die elektrische Seite betont, verhilft anderseits zum Verständnis des Erfolges im Glimmstrom (Warburg und Leithäuser) und im gekühlten Minderdruckbogen (Haber und König). Nach der rein thermischen Auffassung hängt die Stabilisierung eines hohen Gehaltes an einer rapiden Abschreckung. Dieser Gesichtspunkt ist weder mit den Erfahrungen der Lichtbogenarbeit im großen, noch mit den Beobachtungen an der Druckflamme gut zu vereinigen, denn in beiden Fällen erweist sich die Vorheizung, welche die Abschreckung erschwert, als förderlich. Die Stabilisierung hängt vielmehr zum erheblichen Teile an einer Abnahme der Ionisation. Diese elektrische Betrachtungsweise scheint auch bei anderen Gasrkk. bei sehr hoher Temp. zu neuen Ergebnissen zu leiten.

Vor einiger Zeit hatte sich K. V. v. Falckenstein mit den Gasgleichgewichten im Deaconprozesse $4\,HCl + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + 2\,Cl_2$ beschäftigt.[1] Es hatte sich dort ergeben, daß die eingeführte HCl-Menge niemals vollständig aufgebraucht wird, vor allem, wenn sie nicht mit reinem Sauerstoff, sondern, wie es in der Technik ausschließlich geschieht, mit Luft gemischt wird. Die technisch vollkommenste Form des Deaconprozesses war bis jetzt: Leitung eines Gemisches von 40% HCl und 60% Luft durch die auf etwa 430° erwärmte Deaconanlage. Dabei werden 70 bis 71% des eingeführten HCl in Cl_2 verwandelt. Wie v. Falckenstein nun[2] zeigt, kann man die Zersetzung noch weiter treiben, indem man das erreichte Gasgleichgewicht durch Entfernung des Wasserdampfes wieder stört und das getrocknete Gasgemisch durch eine zweite Deaconanlage treibt. Dann steigt die Ausbeute auf 82,5 bis 85% und bei Wiederholung des Verfahrens auf 87 bis 89%. Ob aber das Kühlen, Trocknen und Wiedererhitzen des Gasgemisches technisch mit Erfolg durchführbar ist und den Deaconprozeß noch rentabel zu gestalten vermag, muß die Technik selbst erst lehren.

Die Diss-isothermen des Schwefels sind von neuem gemessen worden, und zwar haben G. Preuner und W. Schupp[3] die Dampfdrucke mit Hilfe eines Quarzglasspiralmanometers zwischen 300 und 850° bestimmt. Innerhalb eines jeden Versuches wurde die Schwefelmenge und das Volum konstant gehalten, während die Temp. und damit auch der Druck innerhalb weiter Grenzen variierten. Die rechnerische Behandlung der Messungen weist darauf hin, daß in

1) Jahrb. Elch. **14**. 116 (1907).
2) Z. physik. Chem. **65**. 371.
3) Ib. **68**. 129.

Digitized by Google

dem beobachteten Temp-intervall die Moleküle S_8, S_6 und S_2 vorhanden sind, und zwar nur bei Drucken über 30 mm. Unterhalb dieses Druckes kann auch S_1 in geringen Mengen vorhanden sein. Aus den Gleichgewichtskonstt. der Diss. $3\,S_8 \rightleftarrows 4\,S_6$ und $S_6 \rightleftarrows 3\,S_2$ wurden die Diss-wärmen berechnet. Sie ergaben sich im Mittel zu 29000 und 64000 cal. Die auf Grund dieser Konstt. ermittelten Isothermen fallen mit den berechneten fast zusammen. Die Diss-wärmen ergeben zusammen mit der Verdampfungswärme $8\,S_{fest} = S_{8\,gasf.}$ für die Gasmenge, welche zum Übergang festen Schwefels in gasförmige S_2-Moleküle notwendig ist, den angenäherten Wert von 29000 cal. Ein ähnlicher Wert folgt auch aus den Diss-konstt. des Schwefelwasserstoffes. Die Nernstschen Konstt. erhalten die Werte $C_1 = 4\,c_{s_6} - 3\,c_{s_8} = 4 \cdot 3{,}3 - 3 \cdot 3 = 4{,}3$ und $C_2 = 3\,c_{s_2} - c_{s_6} = 3 \cdot 3{,}15 - 3{,}3 = 6{,}2$.

Es wird schließlich angenommen, daß S_6 und S_μ identisch sind.

In Gemeinschaft mit W. Schupp hat G. Preuner[1] auch die Diss. des Schwefelwasserstoffes nach der Löwensteinschen Methode und außerdem mit dem Spiralmanometer gemessen. Beide Methoden ergaben genügende Übereinstimmung. Aus den Gleichgewichtskonstt. der Diss. wurden die Wärmetönungen Q berechnet.

Absol. Temp.	K für Drucke	K für Konzz.	Q
1023	$0{,}89 \cdot 10^{-4}$	$1{,}06 \cdot 10^{-6}$	
1103	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$	38500
1218	$24{,}5 \cdot 10^{-4}$	$24{,}5 \cdot 10^{-6}$	40900
1338	$118 \cdot 10^{-4}$	$107{,}5 \cdot 10^{-6}$	39900
1405	$260 \cdot 10^{-4}$	$226 \cdot 10^{-6}$	41300
		Im Mittel	40000 cal.

Dieser Wert fällt mit dem von Preuner[2] früher gefundenen 39400 cal. gut zusammen. Die Nernstsche Gleichung für die Diss. des Schwefelwasserstoffes lautet jetzt $\lg K = -\frac{40000 + 2T}{4{,}57 \cdot T} + 1{,}75 \lg T + 0{,}2$. Die mit Hilfe dieser Gleichung für bestimmte Diss-grade berechneten Tempp. fallen mit den beobachteten allerdings nicht sehr befriedigend zusammen, sondern sind noch um 50 bis 100° zu tief.

Mit Hilfe der von Löwenstein[3] benutzten Methode bestimmt K. V. v. Falckenstein[4] die Diss. von HBr und HJ bei hohen

1) Z. physik. Chem. **68**. 157.
2) Jahrb. Elch. **14**. 227 (1907).
3) Ib. **13**. 102 (1906). 4) Z. physik. Chem. **68**. 270.

Digitized by Google

Tempp. Der Diss-grad des Bromwasserstoffes wurde gefunden bei 1024° zu 0,50%, bei 1108° zu 0,73% und bei 1222° zu 1,08%. Beim Jodwasserstoff war der Diss-grad bei 1022° 32,9% und bei 1217° 37,55%.

Das Gleichgewicht der Rk. $H_2S + 2J \rightleftarrows 2HJ + S$ hat F. Pollitzer[1] untersucht. Bei Gegenwart von festem Schwefel und festem Jod lautet die Gleichgewichtskonst. $K = \frac{[HJ]^2}{[H_2S]}$. Sie wurde durch direkte Messung der Konzz. des Jodwasserstoffs und des Schwefelwasserstoffes von beiden Seiten her bestimmt.

Temp.	$K \cdot 10^3$	Temp.	$K \cdot 10^3$
40,1°	1,90 ± 0,04	60,2°	9,96 ± 0,19
50,1°	4,50 ± 0,11	[80,7°	47,0]

Nach der Gleichung der Rk-isochore berechnet sich daraus die Wärmetönung der Rk., auf rhombischen Schwefel bezogen, zu 16800 ± 900, 17350 ± 900, 17120 ± 400 und 17700 ± 300 cal. Dem Mittelwerte 17200 cal. gegenüber hat Jul. Thomsen durch direktes Messen 16500 cal. gefunden.

Die untersuchte Rk. läßt sich als Kombination der Disss. des Jod- und Schwefelwasserstoffes mit den Gleichgewichtskonstt. K_5 und K_4 betrachten, wenn $K_5 = \frac{p^2_{HJ}}{p_{H_2}}$ und $K_4 = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2S}}$ ist. Dann wird die Konst. der oben untersuchten Rk. $K_3 = \frac{p^2_{HJ}}{p_{H_2S}} = K_4 \cdot K_5$. Die K_3-Werte, die mit Hilfe der bekannten K_4- und K_5-Werte berechnet wurden, werden von den experimentell gefundenen annähernd bestätigt.

Die Bildungswärme des Schwefelwasserstoffes ergibt sich aus der Wärmetönung 17200 cal. der Rk. $2HJ + S_{fest} = H_2S + 2J_{fest}$ zu 5200 cal., während kalorimetrische Messungen 4500 bis 5000 cal. ergeben. Die Verdampfungswärme des Schwefels zu S_2 bei Zimmertemp. ergibt sich mit Benutzung des Preunerschen Wertes für die Wärmetönung $2H_2 + S_2 = 2H_2S + 39400$ cal. und mit Berücksichtigung der spez. Wärmen zu 28500 cal. Es wurde schließlich die Lsl. des H_2S in reinem Wasser und in Jodwasserstofflsgg. von 0 bis 9 n. bei 25° und 35° gemessen und eine beträchtliche Lsl-zunahme mit wachsendem HJ-Gehalte festgestellt.

1) Z. anorg. Chem. 61. 121.

Digitized by Google

Innere Reibung. — Für die Abhängigkeit der inneren Reibung η von der Temp. hatte Grätz die Formel $\eta = A \cdot \frac{t-t_0}{t-t_1}$ aufgestellt. Diese Formel, die nur beschränkte Gültigkeit zu besitzen scheint, wurde von M. Brillouin[1] an den Reibungsmessungen von Thorpe und Rodger neu geprüft, und zwar an aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Äthylidenchlorid, Tetrachloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, einigen Alkoholen und an Wasser. Es stellte sich heraus, daß die Grätzsche Formel bis zum Siedepunkte der Fll. hinauf für solche Stoffe gilt, welche sich auch in ihrem sonstigen Verhalten als normal erweisen. Zeigen die Stoffe ein anomales Verhalten in der Temp-abhängigkeit ihrer Oberflächenspannung, so treten auch Abweichungen von der Grätzschen Formel auf, und zwar erstrecken sich diese Abweichungen der inneren Reibung über ein kleineres Temp-intervall als die der Oberflächenspannung. Für Stoffe mit hohem Mol-gewicht und komplizierterer Konstitution, wie z. B. für Dimethyläthylcarbinol, gilt wahrscheinlich die folgende Formel:

$$\eta = A \cdot \sqrt{T} \cdot \frac{(t-t_1)^2 + c}{(t-t_0)^2 + c'}.$$

R. Hosking[2] hatte früher die innere Reibung des Wassers bei geringen Strömungsgschww. nach der Ausflußmethode bestimmt. Er setzt die Versuche fort[3], benutzt Kapillaren von 5,5 bis 6,5 cm Länge und bringt bei der Berechnung von η Korrektionen wegen der Reibung an den Röhrenenden und wegen der kinetischen Energie der Fl. an. Bei den großen Strömungsgschww., die angewendet wurden und 300 bis 400 cm/sec. betrugen, können die Korrektionen wegen der kinetischen Energie bis zu 60 % ausmachen. Bis zu den angewendeten Drucken hinauf wurden für η gut übereinstimmende Werte bei versch. Tempp. erhalten.

0°	25°	50°	
$\eta =$ 0,017928	0,008926	0,005500	absol. Einh.

In einer zweiten Unters.[4] stellt Hosking die bisher beobachteten zuverlässigen Werte von η für Wasser zusammen und erhält die Interpolationsformel

$$\eta_t = \eta_0 : (1 + k_1 \cdot t + k_2 \cdot t^2),$$

1) Ann. chim. phys. [8] **18**. 197.
2) Phil. Mag. [6] **7**. 469.
3) Ib. [6] **17**. 502.
4) Ib. [6] **18**. 260.

Digitized by Google

wo $\eta_0 = 0{,}017928$, k_1 und k_2 aber Konstt. für gewisse Temp-intervalle sind, und zwar ist:

	k_1	k_2		k_1	k_2
0 bis 25°	0,03445	0,000235	50 bis 75°	0,0364	0,000175
25 bis 50°	0,03544	0,000195	75 bis 100°	0,0390	0,000142

Die Viskosität von rauchender Schwefelsäure, also der binären Gemische H_2SO_4-SO_3, haben A. E. Dunstan und R. W. Wilson[1] in ihrer Abhängigkeit von der Konz. gemessen. Reine Schwefelsäure besitzt bei 60° die Viskosität $\eta = 0{,}0832$. Bei einem Gehalte von 16,3 % SO_3 ist $\eta = 0{,}1383$, bei 21,5 % SO_3 gleich 0,1488, bei 27,72 % SO_3 gleich 0,1753, bei 40,6 % SO_3 gleich 0,2045, bei 46,0 % gleich 0,1791, bei 70 % SO_3 gleich 0,1147. Das Maximum bei 40 % SO_3 entspricht der Verb. $H_2SO_4 \cdot SO_3$, wie bereits Knietsch gefunden hatte. Die Erörterungen der Vff. über die Molekulargröße der Schwefelsäure und ihrer Hydrate sind unwesentlich.

D. E. Tsakalatos hat seine Unterss.[2] über innere Reibung an Fl-gemischen fortgesetzt[3] und benutzt die Ergebnisse auch weiterhin zu dürftig begründeten Schlüssen. Da die org. Basen meistens an und für sich keine basischen Hydroxylgruppen enthalten, so macht er die längst bekannte Annahme, daß derartige Stoffe in den wäss. Lsgg. Wasser unter Bildung von Aquobasen addieren, die dann nach der Arrheniusschen Theorie elektrolytisch diss. können. Das Auftreten derartiger Verbb. zwischen Base und Wasser geht aus der Form der inneren Reibungskurven hervor, und er kann so die Existenz von Hydraten in den wäss. Lsgg. des Triäthylamins, des Pyridins und des Nikotins[4] nachweisen.

D. E. Tsakalotos[5] hat dann auch noch die innere Reibung von binären Fl-gemischen in der Nähe des kritischen Lsg-punktes dieser Gemische in ihrer Abhängigkeit von der Konz. untersucht. Isobuttersäure-Wasser, dessen kritische Lsg-temp. bei 23,85° liegt, zeigt bei 26° ein Maximum der inneren Reibung bei 65 % Säure. Bei 22° war die innere Reibung etwas größer, aber das Maximum lag bei derselben Konz. Es wurden dann noch die Systeme Amylen-Anilin, Triäthylamin-Wasser und Nikotin-Wasser untersucht. Die kritische Zone erwies sich stets als ohne Einfluß auf die Kurve Konz. — innere Reibung. Man findet aber ganz versch. Typen von Kurven.

1) Proc. Chem. Soc. **24**. 270; J. Chem. Soc. **93**. 2179.
2) Jahrb. Elch. **15**. 154 (1908).
3) C. r. **148**. 1324.
4) Bull. soc. chim. [4] **5**. 397.
5) Z. physik. Chem. **68**. 32.

Digitized by Google

E. C. Bingham hat seine bereits früher[1] besprochene Abhandlung über Viskosität und Fluidität, im besonderen über die algebraische Analyse der Viskositätsdaten, nun auch in deutscher Sprache[2] erscheinen lassen.

Vor einigen Jahren hatte E. C. Bingham[3] zu zeigen versucht, daß bei der Mischung zweier Fll. die Fluidität des sich ergebenden Gemisches gleich der Summe der Teilfluiditäten der Bestandteile ist, vorausgesetzt, daß keinerlei chem. Beeinflussung zwischen den Bestandteilen des Gemisches stattfindet. In solchen Fällen sind also die Fluiditäten additiv. In einer neuen Arbeit[4] untersuchen Bingham und J. P. Harrison die Abhängigkeit der Fluidität reiner Fll. von der Temp. Sie stellen die Hypothese auf, daß die Fluiditätstemp-kurven reiner Fll. linear und die Viskositätskurven hyperbolisch sein müssen. Sie tragen das zahlreiche veröffentlichte Material zusammen und erläutern es durch Kurven. Es ergibt sich, daß die nicht oder nur wenig assoziierten Fll., wie Kohlenwasserstoffe, Jodalkyle, Bromalkyle, Chloralkyle, Sulfide, Ketone, nur schwach gekrümmte Kurven liefern, deren Krümmung, bzw. Assoziation mit steigenden Tempp. auch immer geringer wird. Assoziierte Fll., wie die org. Fettsäuren, Äther, Alkohole, geben stärker gekrümmte Kurven.

Einige Stichproben haben dem Berichterstatter aber gezeigt, daß ganz ähnliche Verhältnisse, vielleicht sogar noch drastischer, bei Aufzeichnung der Viskositätstemp-kurven auftreten.

Aus dem Grade der Kurvenkrümmung wurde schließlich der Grad der Assoziation der Fl. zu bestimmen gesucht.

Die innere Reibung binärer Gemische bis zu ihren Siedepunkten hat A. Findlay[5] untersucht. In einem auseinandernehmbaren Viskosimeter, das dem W. Ostwaldschen App. nachgebildet war, wurden Gemische von C_6H_6 und CCl_4, C_6H_6 und C_2H_5OH, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ und $CHCl_3$, C_6H_6 und CH_3OH, $CHCl_3$ und C_2H_5OH, CCl_4 und C_2H_5OH bei ihren Siedepunkten untersucht. Die erhaltenen Viskositätskonz-kurven gehören den verschiedensten Typen an, zeigen Maxima, Minima oder verlaufen fast geradlinig. Ein Versuch, die innere Reibung η der Gemische nach der Formel $\frac{1}{\eta} = \frac{v_1}{\eta_1} + \frac{v_2}{\eta_2}$ zu berechnen, verlief erfolglos.

1) Jahrb. Elch. **15**. 152 (1908).
2) Z. physik. Chem. **66**. 238.
3) Jahrb. Elch. **13**. 276 (1906).
4) Z. physik. Chem. **66**. 1; vgl. auch. Jahrb. Elch. **15**. 152 (1908).
5) Ib. **69**. 203.

Digitized by Google

Von H. C. Jones und E. G. Mahin[1] ist die Leitf. und die innere Reibung verd. Lsgg. von $LiNO_3$ und CdJ_2 in den binären und ternären Gemischen des Acetons mit Methylalkohol, Äthylalkohol und Wasser eingehend untersucht worden.[2] Nach den Beobachtungen anderer Forscher trifft die allgemeine Beziehung, daß die Leitf. und Viskosität umgekehrt proportional sind, in den acetonhaltigen Lsgg. von $LiNO_3$, LiBr, $CoCl_2$ und $Ca(NO_3)_2$ nicht zu. Die überaus niedrigen Leitf-werte dieser Lsgg. sind auf weitgehende Assoziation zurückzuführen. Denn in großen Verdd. zeigt das $LiNO_3$, das dann vollständig diss. ist, keine Ausnahme von der Regel. Mol-gewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode in konz. Lsgg. weisen auf starke Assoziation des gelösten Salzes hin. Cadmiumjodid, das in Aceton ebenfalls assoziiert ist, verhält sich ebenso wie $LiNO_3$. Die Temp-koefff. der Leitf. der $LiNO_3$-Lsgg. sind von derselben Größenordnung wie die der Fluidität, ausgenommen bei hohen Verdd.

A. E. Dunstan und J. A. Stubbs haben ihre Unterss.[3] über die Beziehungen zwischen Viskosität und chem. Konstitution auf die Enol-Ketotautomerie ausgedehnt.[4] Sie bestimmen die innere Reibung des Acetessigesters sowohl allein als auch gelöst in Benzol, Pyridin, Alkohol und 50 % wäss. Alkohol, ferner des Äthylacetessigesters und des Diäthylacetessigesters, beide sowohl rein als auch gelöst in Benzol, Pyridin und Alkohol. Die Messungen wurden bei 25° ausgeführt und ergaben, daß die drei Ester sich ganz analog verhalten. Die versch. Lsg-mittel bewirken eine stärkere oder geringere Umlagerung in die Keto-, bzw. Enolform, was dann in den Viskositäts-Konz-kurven zum Ausdruck kommt.

In Gemeinschaft mit F. B. Thole untersucht A. E. Dunstan[5] dann die Viskositätskoefff. auf ihre stöchiometrischen Beziehungen. Für chem. Gruppen nimmt K in der Gleichung $\frac{\eta}{M \cdot V} = K \cdot 10^{-6}$ denselben Wert an, und ist z. B. für die Chloralkyle gleich 37,4, für die Bromalkyle gleich 68,3 usw. Innerhalb einer chem. Gruppe kann man demnach bei bekanntem η das Mol-gewicht der Fl. berechnen. Für derartige Bestimmungen wird die Temp. 25° empfohlen. Die Beziehung zwischen dem Mol-gewicht eines Gliedes einer Gruppe und seinem Viskositätskoeff. läßt sich durch die Gleichung $\eta = a + b \cdot \lg M$

1) Am. Chem. J. **41**. 433; Z. physik. Chem. **69**. 389.
2) Jahrb. Elch. **15**. 322 (1908).
3) Ib. **14**. 123 (1907).
4) Z. physik. Chem. **66**. 153.
5) J. chim. phys. **7**. 204.

Digitized by Google

ausdrücken, wo a eine für jede Reihe spez., b aber eine universelle Konst. ist. Eine theoretische Begründung liegt diesen Formeln nicht zugrunde, so daß sie nur die große Anzahl der meistens nur in mäßigem Umfange zutreffenden empirischen Beziehungen vergrößern.

Mit demselben Mitarbeiter hat Dunstan[1] auch die Beziehungen zwischen Viskosität und chem. Konstitution weiter verfolgt. Sie haben die Viskositätskonz-kurven der binären Mischungen von Wasser mit Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol und mit Essigsäure bei 20°, 25° und 30° bestimmt und bei gewissen Konzz. Maxima beobachtet, die sie dem Auftreten von Hydraten in der Lsg. zuschreiben. Die Kurven werden mit zunehmenden Tempp. flacher, so daß sich der Temp-quotient des Maximums der Kurve von denen der reinen Bestandteile deutlich unterscheidet. Auch dies spricht für die Existenz von Verbb., die mit höherer Temp. mehr und mehr zerfallen, im besonderen für das Auftreten von Hydraten.

Die Viskosität von Kautschuk und von Kautschuklsgg. und deren Beziehung zur Stärke, bzw. dem „Nerv“ des Kautschuks wollen P. Schidrowitz und H. A. Goldsbrough untersuchen. In einer vorläufigen Mitteilung[3] haben sie Benzollsgg. mit 0,25, 0,5 und 1 % Kautschuk versch. Herkunft auf ihre innere Reibung hin geprüft. Oberhalb einer gewissen Konz., dem kritischen Punkte, ist die Viskosität proportional der Konz.

Mit dem Fließen von Zinn-Bleilegierungen hat sich A. Dunstan[4] beschäftigt, und zwar hat er die Abhängigkeit der inneren Reibung an der Konz. näher untersucht. Nach einer von Trouton angegebenen Methode wurden die in Drahtform vorliegenden Legierungen durch eine die Elastizitätsgrenze überschreitende Belastung zum Fließen gebracht, worauf durch Messung der Gschw. des Flusses der Koeff. der Zugviskosität λ berechnet wurde. Dieser Koeff. λ ändert sich mit der Größe der Belastung, vor allem bei den bleireichen Legierungen. Sind a und b die Koefff. der reinen Metalle, so ist für eine Legierung mit x % Pb λ immer kleiner als der zu erwartende Wert $\frac{a+(b-a)x}{100}$. Die Differenz zwischen dem beobachteten und dem berechneten Werte λ erreicht das Maximum zwischen 70 und 75 % Pb. Die Vff. schließen daraus auf das Auftreten einer Verb. Pb_2Sn.

---

1) J. Chem. Soc. **95**. 1556.
2) Ib. **95**. 1556.
3) J. Chem. Soc. Ind. **28**. 3.
4) Phil. Mag. [6] **17**. 192.

Digitized by Google

Nach einer von Maxwell vertretenen Ansicht kann man die Fll. als elastische Medien betrachten, die einer Relaxation unterworfen sind. Die andere klassische Theorie sucht die Abweichung im Verhalten der Fll. vom idealen Zustande durch Annahme einer Kraft zu erklären, die dem Gschw-gefälle proportional ist. Zwischen diesen beiden Theorien sucht nun R. Reiger[1] zu entscheiden, indem er die Ausbreitung scherender Deformationen in Fll. untersucht. Er bringt eine Platte in der Oberfläche der Fl. in Schwingungen und beobachtet die Beeinflussung einer zweiten Platte im Innern. Bei Olivenöl und Wasser breiten sich die scherenden Deformationen in der Weise aus, wie es die Gesetze der klassischen Theorie der inneren Reibung verlangen. Reiger will daher seine Versuchsanordnung zur Bestimmung der inneren Reibung benutzen. Die Maxwellsche Relaxationstheorie kommt nach ihm nur für zähflüssige Stoffe in Frage.

Mehrere Arbeiten aus dem Gebiete der inneren Reibung sind bereits im Abschnitt „Flüssige Kristalle“ behandelt worden, während einige andere, die den Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Leitf. zum Thema haben, im Abschnitt „Leitfähigkeit“ folgen.

Oberflächenspannung. — Nach einer von Rayleigh vorgeschlagenen Methode hat N. Bohr[2] die Oberflächenspannung des Wassers bestimmt, nämlich nach der Methode der schwingenden Strahlen. Er findet für Brunnenwasser den Wert $\gamma = 73{,}23$ Dyn/cm bei 12°.

Auf sehr originellem Wege ist E. Cohnstädt[3] zu einer Berechnung für die Oberflächenspannung des Wassers gekommen, als er die „Wasserhaut“ am Körper untersuchte, die bekanntlich bei genaueren Wägungen eine recht erhebliche Rolle spielen kann. Temperhöhung hat eine Verd. der Wasserhaut zur Folge, während Druckerniedrigung des umgebenden Gases ohne gleichzeitige Änderung der Feuchtigkeit auf die Wasserhautdicke ohne Einfluß ist. Die Dicke der Wasserhaut hängt stark von der Oberflächenbeschaffenheit ab und ist bei blanken Metallen größer als bei matten, größer bei geschmirgelten als bei ungeschmirgelten, größer bei solchen, die in Wasser lagen, als bei in Luft aufbewahrten. Mit der Zeit nähert sich die Dicke der Wasserhaut einem asymptotischen Grenzwert. Es stellt sich dann ein Gleichgewichtszustand Wasserhaut/Gasfeuchtigkeit ein. Aus der Temp-funktion der Wasserhaut läßt sich die Ober-

1) Ann. Phys. (4) **31**. 51.
2) Phil. Trans. **209**. A, 281.
3) Physik. Z. **10**. 643.

Digitized by Google

flächenspannung Wasser/Luft bestimmen (der Weg der Berechnung ist allerdings nicht angegeben) und wird zu 0,085 berechnet, während Quincke 0,075 beobachtet hatte.

W. Kurbatow und G. Elisseew[1] haben durch Bestimmung der Temp-abhängigkeit der mol. Oberflächenspannung nach der Methode von Ramsay und Shields die Assoziation mehrerer Fll. festgestellt. Für Essigsäureanhydrid ergab sich $K = \frac{d(\gamma \cdot M \cdot v^{2/3})}{dt} = 2{,}12$, so daß sich die Fl. normal verhält. Für Äthylmalonester wurde der etwas höhere Wert 2,34 gefunden. Beim Glyzerin[2] erwies sich diese Konst. als von der Temp. abhängig, wie dies schon früher beim Äthylenglykol gefunden wurde. Im Temp-intervall 35° bis 123° steigt K von 0,63 auf 1,23. Demnach müßten Glykol und Glyzerin assoziiert sein.

Die Oberflächenspannung von Essigsäure-Wassergemischen hat L. Grunmach[3] gemessen und zwar hat er die Oberflächenspannungen von Gemischen gleicher Dichte miteinander verglichen. Das Dichtemaximum liegt bei einer Lsg. mit 78 % Essigsäure, die also ungefähr der Verb. $CH_3COOH \cdot H_2O$ entspricht. Zur Anwendung gelangte die Kapillarwellenmethode, bei der die Wellen durch Stimmgabeln erzeugt und mit einem Mikrometermikroskop genau gemessen wurden. Es ergab sich, daß die Oberflächenspannungen und die spez. Kohäsionen mit zunehmender Essigsäurekonz. abnehmen, also der Dichte nicht etwa parallel gehen. Die Viskosität hingegen durchläuft ein Minimum, das zwischen 15° und 30° von der Temp. nahezu unabhängig ist und dessen Lage mit der Lage des Dichtemaximums ungefähr zusammenfällt. Die Brechungskoefff. durchlaufen ebenfalls ein Maximum, das aber mit dem Dichtemaximum nicht zusammenfällt, sondern nach der Essigsäureseite hin verschoben ist. Die Beziehung zwischen Brechungsvermögen und Dichte wird durch die Lorentzsche Formel recht gut wiedergegeben. Es wurde dann noch das elektrische Leitv. der Lsgg. bestimmt, und zwar mit Gleichstrom an blanken Elektroden mit so kleinen Spannungen, daß keine Zers. stattfindet. Es ergab sich, daß das spez. Leitv. in dem Intervall von 43,9 bis 99,6 % Essigsäure mit wachsenden Konzz. beständig abnimmt.

Die Mol-größe des Diphenylamins, des Triphenylmethans und des Anilinchlorhydrats hat M. Przyluska[4] aus Oberflächenspannungs-

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1422.
2) Ib. **41**. 1426.
3) Ann. Phys. (4) **28**. 217.
4) J. chim.-phys. **7**. 511.

Digitized by Google

messungen zu bestimmen gesucht. Dabei trat deutlich zutage, wie sehr die Oberflächenspannung, die nach der Methode der kapillaren Steighöhe gemessen wurde, von geringen Verunreinigungen abhängt. Diphenylamin zeigte zwischen 77° und 335° nur dann ein normales Verhalten, wenn es frisch im Vakuum destilliert war. Die bei gewöhnlichem Druck destillierte Substanz wies dagegen erhebliche Anomalien auf, die wohl auf chem. Veränderungen infolge des Einflusses der Luft usw. zurückzuführen sind. Die kritische Temp. des Diphenylamins liegt bei ungefähr 566°. Recht merkwürdig sind die Ergebnisse am Triphenylmethan, bei dem zwischen 108° und 335° eine mit der Temp. wachsende Polymerisation beobachtet wurde. Das Anilinchlorhydrat ist im geschmolzenen Zustande polymerisiert, im gasförmigen Zustande hingegen in Anilin und HCl diss.

Mit der Oberflächenspannung von wäss. Lsgg. stark diss. Elektrolyte hat sich A. Bournat[1] beschäftigt. Er findet, daß Elektrolyte mit zwei zweiwertigen Ionen die Oberflächenspannung des Wassers im allgemeinen erhöhen, während Säuren wie HCl, HBr, HNO_3 dieselbe herabdrücken. Der Unterschied zwischen der Oberflächenspannung des Wassers γ_1 und der der Lsg. γ_2 ist bei 0,1 n Lsgg. von NaCl + 0,25, KCl + 0,23, KNO_3 + 0,20, HCl — 0,07, HNO_3 — 0,10 C. G. S. Diese Erniedrigung sucht Bournat durch eine Anhäufung der H-Ionen in der Oberflächenschicht zu erklären. Durch KOH und NaOH wird die Oberflächenspannung des Wassers erhöht, was auf eine Anreicherung von OH-Ionen in der Oberflächenschicht zurückgeführt wird. Einen Fortschritt dürfte diese Unters. kaum bedeuten, da die älteren Arbeiten von Röntgen und Schneider u. a. ein viel umfangreicheres Material beibringen.

Nach Eötvös und Ramsay-Shields läßt sich die Temp-abhängigkeit der Oberflächenspannung γ der nichtassoziierten Fll. von der Temp. bekanntlich durch die Beziehung $k = \frac{\gamma_1 \left(\frac{M_1}{d_1}\right)^{2/3} - \gamma_2 \left(\frac{M_2}{d_2}\right)^{2/3}}{t_1 - t_2}$ wiedergegeben, wo M und d das Mol-gewicht und die Dichte der Fl. bei den Tempp. t_1 und t_2 sind. Bei den assoziierten Fll. ändert sich nun k mit der Temp., so daß man die kritische Temp. t_c, bei der die Oberflächenspannung gleich Null wird, nicht berechnen kann. J. L. R. Morgan[2] untersucht nun die Temp-abhängigkeit von k in diesem Falle und findet, daß man die experimentellen Ergebnisse

1) C. r. **149**. 1366.
2) Z. physik. Chem. **67**. 112.

Digitized by Google

recht gut durch die Beziehung $\gamma \left(\frac{M}{d}\right)_t^{2/3} = \gamma \left(\frac{M}{d}\right)_0^{2/3} - k_0 \cdot t - 1/2 \frac{dk}{dt} \cdot t^2$ wiedergeben kann. Wenn der Temp-bereich sehr groß ist, erhält man eine Gruppe von Koefff., die für niedrige Tempp. gute Übereinstimmung geben, und eine andere Gruppe für hohe Tempp. Wenn man im letzteren Falle $\gamma \left(\frac{M}{d}\right)_{t_c-6}^{2/3}$ gleich Null setzt, kann man nach der entsprechenden Temp. auflösen, die 6° unter der kritischen liegt. Falls der oben gegebene Ausdruck bei niedrigen Tempp. genau gilt, so kann die kritische Temp. mit Hilfe des ersten Differentialquotienten des obigen Ausdrucks berechnet werden, d. i. $k_{t^0} = k_{0^0} + \frac{dk}{dt} \cdot t$. Bei der Auflsg. nach der kritischen Temp. erhält man dann $t_c = \frac{k_0}{\frac{dk}{dt}} + 6$.

Für assoziierte Fll. ist k eine lineare Funktion der Temp., die 6° unter der kritischen Temp. einen Maximalwert erreicht. Neben diesen beiden Gruppen von Fll., den assoziierten und den nichtassoziierten, wird durch Aceton, Propionsäure usw. noch eine dritte Gruppe gebildet, die für k zwar einen konstanten, aber abnormen Wert besitzt, der von 2,12 abweicht. Morgan hat diese Formeln mit gutem Erfolge zur Berechnung der kritischen Tempp. von Methyl-, Äthylalkohol, Essigsäure und Wasser angewendet.

P. Walden hat seine Unterss. über die zahlenmäßigen Beziehungen der versch. Eigenschaften der Stoffe fortgesetzt und in einer umfangreichen Abhandlung den Zusammenhang der Oberflächenspannung mit den Binnendruck und den van der Waalschen Größen a und b untersucht.[1] Nach Stefan gilt $(K-p)V = \frac{M}{2} \cdot \lambda$, wenn K der Binnendruck, p der Dampfdruck, V das Vol. eines Mols Fl. und $M \cdot \lambda$ die mol. Verdampfungswärme ist. Nun kann man p gegen K vernachlässigen. Ferner ist bei nichtassoziierten Fll. beim Siedepunkte $\frac{M \cdot \lambda}{V} = 3{,}64 \cdot \gamma$, wenn γ die Oberflächenspannung ist.[2] Durch Einsetzen dieses Wertes erhält man dann $K = 1{,}82\ \gamma$. Beim Siedepunkte ist also für die nichtassoziierten Fll. das Verhältnis zwischen dem Oberflächendruck K und der Oberflächenspannung γ konstant. In absolutem Maße gemessen, ist $K = 75{,}3 \cdot \gamma$. Mit Hilfe dieser und einer erweiterten Gleichung werden die Binnendrucke einer größeren

1) Z. physik. Chem. **66**. 385.
2) Jahrb. Elch. **15**. 136 (1908).

Digitized by Google

Anzahl von Fll. berechnet. Eine Vergleichung der so berechneten Binnendrucke isomerer, homologer usw. normaler Verbb. zeigt, daß die Binnendrucke bei den Siedetempp. einerseits additiv sind, anderseits aber auch konstitutiven Einflüssen unterliegen. Alle assoziierten Stoffe besitzen hohe Binnendrucke. Die Lsg-mittel vermögen um so mehr diss. zu wirken, je größer ihr Binnendruck ist. Je geringer die Differenz der Binnendrucke zweier Medien ist, desto größer ist ihre gegenseitige Lsl.

Zur Berechnung von a (beim Siedepunkte) wird aus der van der Waalschen Gleichung und den oben gegebenen Beziehungen die Gleichung $a = 424 \cdot V \cdot T$ abgeleitet. Die so berechneten Werte von a sind durchweg etwas kleiner als die aus den kritischen Werten berechneten, und zwar ist das Verhältnis beider Werte im Mittel 1,25. Dieses Verhältnis gilt aber nur für die normalen Fll., und die Abweichungen können zur Prüfung des Assoziationszustandes dienen.

Für die zweite van der Waalschen Konst. ergibt sich der Wert $b = \sqrt{\frac{a}{27\,\pi}} = \sqrt{\frac{424\,V \cdot T}{27 \cdot \pi}}$. Das Verhältnis dieses bei der Siedetemp. gültigen b-Wertes zu dem aus kritischen Daten berechneten ist im Durchschnitt 1,12. Für b ergibt sich aber noch eine andere Gleichung, nämlich $b_k = 1{,}26 \cdot V_b$, wo b_k sich auf die kritische, V_b auf die Siedetemp. bezieht.

Für den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung γ, Binnendruck K und kritischem Druck π leitet Walden die Beziehungen $\pi = \frac{5{,}72 \cdot \gamma}{\lg T_b}$ und in erweiterter Form $\pi = \frac{6{,}5\,\gamma}{\lg T_b} - 0{,}012\,T_b$ ab. Es ergibt sich hierbei auch noch die bereits von Guldberg und von Guye aufgefundene Regel, daß $T_k : T_b = 1{,}518$ ist, daß das Verhältnis der kritischen zur absoluten Siedetemp. eine konstante Größe ist. Ferner ist $K : \pi = 34{,}2$ und $\gamma : \pi = 0{,}45$. Die mol. Verdampfungswärme $M \cdot \lambda$ ist proportional dem kritischen Drucke π und dem Molvol. V beim Siedepunkte.

Von den zahlreichen andern Beziehungen sei noch erwähnt, daß die kritische Dichte d_k und die Dichte d_b beim Siedepunkte in einem konstanten Verhältnis stehen.

Zu dieser Abhandlung bringt J. Traube[1] Prioritätsreklamationen und Hinweise auf die Ergebnisse seiner früheren Arbeiten.

G. Mc Phail Smith[2] hat bei seinen Unterss. über die EMK der Alkaliamalgame beobachtet, daß die durch Einwirkung von verd.

1) Z. physik. Chem. **68**. 289. 2) J. Am. Chem. Soc. **31**. 31.

Digitized by Google

Salzsäure an der Amalgamoberfläche entw. Wasserstoffbläschen bei einem bestimmten Punkte plötzlich abgestoßen werden. Er führt dies darauf zurück, daß die Oberflächenspannung des Amalgams unter dem Einflusse der Salzsäure allmählich ansteigt, bis die Wasserstoffbläschen endlich stürmisch abgestoßen werden, worauf die Oberflächenspannung plötzlich fällt. Recht einleuchtend ist dem Berichterstatter diese Erklärung nicht.

W. C. M. Lewis hat seine Unterss.[1] über die Gibbssche Theorie der Oberflächenkonz., die die Grundlage der Adsorption sein soll, fortgesetzt.[2] Während in der ersten Abhandlung Salze org. Säuren zur experimentellen Prüfung der Gibbsschen Formel $\Gamma = -\frac{c}{R \cdot T} \cdot \frac{d\gamma}{dc}$, wo Γ die Vermehrung des gelösten Stoffes in der Oberflächenschicht, c die Konz. im Innern der homogenen Lsg. und γ die Oberflächenspannung bedeutet, ohne Erfolg herangezogen waren, werden hier anorg. Salze und Nichtelektrolyte untersucht. Der Gibbsschen Theorie gehorcht sehr gut das System: Koffein in wäss. Lsg. in Berührung mit Öltröpfchen. Natriumchlorid, Silbernitrat, Bariumchlorid und Kupferchlorid stimmen wenigstens der Größenordnung nach. Jedoch ist der experimentell gefundene Wert der größere. Bei den org. Salzen hingegen finden sich erhebliche Abweichungen. Bemerkenswert ist, daß bei Elektrolytlsgg. nicht immer äqu. Mengen der Kationen und Anionen von der Oberflächenschicht adsorbiert werden.

Ein eindeutiger Grund dafür, daß die Theorie von Gibbs mit den Versuchen nur wenig übereinstimmt, kann bisher nicht angegeben werden. Möglicherweise sind die Grundlagen dieser Theorie noch nicht sicher genug.

Auch S. A. Shorter[3] hat sich mit dem adsorbierenden Verhalten der Oberflächenschicht befaßt und Lsgg. von Saponin, Pepton und Albumin untersucht, die eine feste Substanz auszuscheiden scheinen und eine gewisse Elastizität besitzen. Die Schichtdicke dieser Häutchen ist unbekannt. Shorter bestimmt die Flächenelastizität der Lsgg. und findet, daß sie wochenlang wächst, und zwar unstetig. Er nimmt zur Erklärung an, daß die ausgeschiedene Schicht langsam anwächst und ein-, zwei-, drei- usw.fach mol. Dicken erreicht. Zur Flächenelastizität soll nun eine im Entstehen begriffene Mol-schicht nichts beitragen. Eine Vermehrung der

1) Jahrb. Elch. **15**. 159 (1908).
2) Phil. Mag. [6] **17**. 466.
3) Ib. [6] **17**. 560.

Digitized by Google

Flächenelastizität erfolgt erst dann, wenn die Mol-schicht vollständig geworden ist. Daraus ergibt sich dann auch das sprungweise Anwachsen der Flächenelastizität.

Mit der Bildung fester Oberflächen auf Fll. hat sich auch G. Nagel[1] beschäftigt. Er findet, daß die Schichtsubstanz aus einem veränderten, in der sie bildenden Fl. jedesmal unlsl. Stoff besteht. Es wurde dies bei sehr versch. Typen von schichtbildenden Fll. verfolgt: Farbstofflsgg., Metallsalzlsgg., Kolloiden. Diese ausgeschiedenen unlsl. Substanzen bilden sich entweder in Form fein suspendierter ultramikroskopischer Teilchen in der Fl. aus und schließen sich dann an der Oberfläche zur festen Schicht zusammen, oder sind das Produkt chem. Wirkungen an der Oberfläche selbst, wo sich sie dann bei der Bildung gleich zur Schicht vereinigen. In allen Fällen ist es das Zusammenschließen fein verteilter, unlsl. Substanzen zu einer kohärenten Schicht, das nur an der Fl-oberfläche erfolgt und diese so mit der festen Schicht überzieht. Es wird dann die Scherfestigkeit dieser Schichtsubstanzen bestimmt, woraus sich die Schichtdicke der allerfeinsten Schichten berechnen läßt. Als oberer Grenzwert für den Radius der mol. Wirkungssphäre wurde $\varrho \leqq 6\ \mu\mu$ erhalten. Die Größe der feinsten Teilchen in den Goldhydrosolen, mit dem Ultramikroskop gemessen, beträgt 5 $\mu\mu$. Die kleinste Dicke eines elektrolytischen Niederschlages von PbO_2 auf Pb-Ir-Anoden ist nach Königsberger und Müller $d = 0{,}84\ \mu\mu$, welchen Wert diese Autoren als den Moleküldurchmesser betrachten. Die Größenordnung dieser versch. Messungen stimmt also erträglich überein.

Nach Whittaker[2] war die Oberflächenenergie $\lambda = c \cdot T \cdot A$, wo c eine Stoffkonst. und A die innere Verdampfungswärme ist. Da nun anderseits die Oberflächenspannung $\gamma = \lambda + T\frac{d\gamma}{dT}$ und nach Ramsay und Shields $\gamma \cdot v^{2/3} = K(T_c - T - a)$ ist, wo K eine universelle Konst. 2,1 und $a = 5$ ist, so erhält man nach R. D. Kleemann[3] die Beziehung $K = K' \frac{M^{1/3} \cdot \varrho_c^{2/3} \cdot (T_c - a)}{T_c^2} \sim K' \frac{M^{1/3} \cdot \varrho_c^{2/3}}{T_c}$, wo K' wiederum eine universelle Konst. ist, die sich zu 0,557 ergibt. M ist das Mol-gewicht. Diese Beziehung wurde an fünf Stoffen geprüft und angenähert bestätigt gefunden.

---

1) Ann. Phys. (4) **29**. 1029.
2) Jahrb. Elch. **15**. 159 (1908).
3) Phil. Mag. [6] **18**. 39.

Digitized by Google

R. D. Kleemann[1] hat auch noch einige andere Beziehungen aus der Kapillarität untersucht. Er geht dabei von einer von Einstein aufgestellten Formel aus, $\lambda = k\frac{\varrho^2}{M^2}\cdot\Sigma(c_a)^2$, wo k eine empirisch zu ermittelnde Konst., M das Mol-gewicht, ϱ die Dichte und c_a gewisse Stoffkonstt. sind, die den Atomen der Elemente eigentümlich sind. Einstein hatte c_a unter der Annahme berechnet, daß $\lambda = \gamma - T\frac{d\gamma}{dT}$ von der Temp. unabhängig ist, was aber wohl nicht zutrifft. Unter Einführung gewisser Annahmen ergibt sich dann, daß $\frac{\lambda}{\varrho^2\cdot T}$ für jeden Stoff eine Konst. ist. Die Stoffkonstt. werden dann nach versch. Methoden berechnet und, außer für Sauerstoff, in guter Übereinstimmung gefunden. Es wird weiter noch die Beziehung $A^{1/2}\frac{M^{7/6}}{\varrho^{2/3}} = B\cdot\Sigma c_a$ abgeleitet, wo A die innere Verdampfungswärme und B eine Konst. ist. Die Beziehung trifft aber bei assoziierten Fll. nicht zu. Es scheint schließlich im gleichen Umfange auch die Beziehung $T^{1/2}\frac{M^{2/6}}{\varrho^{2/3}} = H\Sigma c_a$ zu gelten.

In einer dritten Abhandlung[2] führt Kleemann seine theoretischen Spekulationen weiter fort und sucht die Kapillaritätskonstt. mit den kritischen Größen in Verb. zu bringen. Er erhält die Gleichung $W(\Sigma c_a)^2\left(\frac{\varrho}{M}\right)^{7/3} = p\cdot\frac{T}{T_c}\cdot p_c$ oder angenähert $p^{1/2}\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{7/6} = 116{,}8\,\Sigma c_a$. Diese Formel kann an mehreren Stoffen, auch an einigen assoziierten Alkoholen, bestätigt werden. Kleemann leitet schließlich aus seinen Formeln die empirische Gleichung von Young und Thomas ab: $p_c = \frac{R}{A}\frac{T_c\cdot\varrho_c}{M}$, wo $A = 3{,}66$ statt 3,70 ist.

Die Thermodynamik der Kapillarschicht behandelt G. Bakker.[3] Auf diese sehr spezielle Unters. sei hier nur verwiesen.

P. Dutoit und P. Mojoïu[4] benutzen die Beziehungen zwischen Mol-gewicht und Kapillaritätskonstt. zu Mol-gewichtsbestimmungen, indem sie von der „Molekularkohäsion“ $M\cdot a^2$ ausgehen. Wenn die

---

1) Phil. Mag. [6] **18**. 491.
2) Ib. [6] **18**. 901.
3) Z. physik. Chem. **68**. 684.
4) J. chim.-phys. **7**. 169.

Digitized by Google

Dicke der Übergangsschicht für alle Stoffe von derselben Größe ist, muß $\frac{A}{a^2}$ eine Konst. sein, wo A die Verdampfungswärme ist. Wenn diese Dicke aber dem Mol-radius proportional ist, so muß $\frac{A \cdot M}{\gamma \cdot (M v)^{2/3}}$ eine Konst. sein. Bei normalen Siedetempp. ist nun der erste Wert konstant, so daß a^2 in gleicher Weise von Druck und Temp. abhängt wie A. Die Vff. stellen nun die empirische Formel $M \cdot a^2 = 0{,}6\, T(4{,}8 - \lg p)$ auf, wo p der Dampfdruck bei der Temp. T ist. Die Gleichung soll bei 1500 mm hinauf gelten und erlaubt die Bestimmung des Mol-gewichtes M. Beträgt der Assoziationsgrad der Fl. x, so ist $M \cdot x = \frac{0{,}6\, T(4{,}8 - \lg p}{a^2}$. Die so berechneten Assoziationsgrade liegen meistens zwischen den von Ramsay und Shields berechneten $x = \left(\frac{2{,}12}{K}\right)^{2/3}$ und den von Ramsay und Rose Innes berechneten $x = \frac{2{,}12}{K}(1 + \alpha t)$. Doch treten auch widersprechende Ergebnisse auf. Während Anisol, Naphtalin usw. hier normal erscheinen, waren sie bei Ramsay und Shields diss., während anderseits einige nach Ramsay und Shields polymerisierte Fll. hier normal auftreten. Die Vff. heben hervor, daß ihre Methode, für die sie zur gleichzeitigen Bestimmung von a^2 und p einen besonderen App. konstruiert haben, nur über den Zustand in der Oberflächenschicht, nicht aber im Innern der Fl. etwas aussagt.

Diffusion. — Um die Diffusionsgschww. zweier Stoffe miteinander vergleichen zu können, schlägt K. Jablczynski[1] folgende Methode vor. Ein Trog ist durch ein Membran von Zigarettenpapier in zwei Hälften geteilt. Die eine Hälfte wird mit reinem Wasser, die andere mit der zu untersuchenden Lsg. beschickt, worauf stetig gerührt und die Konz-änderung von Zeit zu Zeit titrimetrisch bestimmt wird. Der App. besitzt eine Konst., die aus einem Versuche mit einer bekannten Fl. zu ermitteln ist. Demnach liefert die Methode nur relative Werte für die Diffusionskoefff. Als Normalfl. wurde Kochsalzlsg benutzt. Es ergab sich $\frac{D_{HCl}}{D_{NaCl}} = 2{,}00$, während sich nach Nernst 2,07 berechnet, ferner $\frac{D_{KCl}}{D_{NaCl}} = 1{,}22$ statt 1,23. Der zweifellos recht einfachen, wenn auch nur mäßig genauen Methode wird

1) J. chim.-phys. 7. 117.

Digitized by Google

nachgerühmt, daß sie bei allen Tempp. brauchbar, gegen Erschütterungen wenig empfindlich ist und nur wenig Zeit beansprucht. Es ist aber noch fraglich, ob die Zigarettenpapiermembran für alle Stoffe zu brauchen ist und nicht in gewissen Fällen wie eine halbdurchlässige Wand wirken wird.

B. L. Vanzetti hat seine Unterss. über die Diffusion von Elektrolyten in wäss. Lsgg. fortgesetzt.[1] Er ließ in der früher[2] beschriebenen Weise Silbernitrat- und Alkalihalogenidlsgg. in ein U-förmiges Glasrohr diffundieren und suchte aus der relativen Lage des entstandenen Silberhalogenidniederschlages die Diffusionsgschww. zu bestimmen. Ganz klar sind die Ergebnisse nicht. Eine Unters. der Halogenwasserstoffsäuren bei versch. Konzz. ergab, daß sich die Diffusionskonstt. dieser Säuren mit wachsender Verd. dem theoretischen Werte nähern. Dies stimmt mit dem von der Theorie für den Grenzfall der vollständigen Diss. geforderten Werte überein. Bei den Alkalisalzen hingegen traten mit wachsenden Verdd. steigende Abweichungen ein, die Vanzetti durch eine mit der Verd. zunehmende Hydrolyse erklären möchte, weil die hier erhaltenen Werte der Diffusionskonstt. sich dann denen der freien Säuren nähern.

H. K. Procter und D. J. Law[3] haben einige Bemerkungen über die Diffusion von Salzen in Gelatinegallerte veröffentlicht. Viele kristalline Salze diffundieren in Gelatine ebenso rasch wie in reinem Wasser. Weniger ausgesprochen kristalline Salze sollen hingegen langsamer diffundieren. Die Vff. machen den Fortschritt der Diffusion nichtgefärbter Salze durch geeignete Indikatoren kenntlich und können so zeigen, daß die Säure, welche bei den aufgelösten Eisen-, Chrom- und Aluminiumsalzen durch Hydrolyse frei wird, viel rascher diffundiert als die Base. Vom Rohrdurchmesser und von der Schwerkraft ist die Diffusionsgschw. unabhängig.

Osmotischer Druck. — Vor einigen Jahren hatte L. Kahlenberg[4] auf Grund nicht ganz einwandfreier Versuche die Gültigkeit der Gasgesetze auf den osmotischen Druck angezweifelt. Indessen hatten E. Cohen und J. W. Commelin[5] zeigen können, daß Kahlenberg nicht berechtigt gewesen war, die Gültigkeit dieser Gesetze für verd. Lsgg. auf Grund seines Materials anzuzweifeln. Hiergegen

1) Atti R. Accad. Lincei Rom. [5], **18**. II, 229.
2) Jahrb. Elch. **14**. 131 (1907).
3) J. Soc. Chem. Ind. **28**. 297.
4) Jahrb. Elch. **13**. 201 (1906).
5) Ib. **15**. 170 (1908).

Digitized by Google

wendet sich nun noch einmal Kahlenberg.[1] Er verteidigt vor allem seine Apparatur und legt großes Gewicht auf gutes Rühren der Lsgg. bei der Messung maximaler osmotischer Drucke, was Cohen und Commelin als weniger wichtig hingestellt hatten. Im Gegensatz zu diesen Autoren zieht er aus der nicht absoluten Übereinstimmung ihrer Ergebnisse den Schluß, daß auch hier die Gasgesetze nicht zutreffen. Kahlenberg hält seine früheren Darlegungen daher vollständig aufrecht. Bei etwas weniger Voreingenommenheit gegen die van't Hoffschen Ansichten muß man aber wohl zugeben, daß der experimentelle Beweis für die Gültigkeit der Gasgesetze in verd. Lsgg. genügend scharf erbracht ist. Die experimentellen Schwierigkeiten dürfen eben nicht unterschätzt werden.

Im Anschluß an eine Unters. von A. J Brown[2] über die elektive Permeabilität von Samenhüllen bespricht H. E. Armstrong[3] den Ursprung der osmotischen Erscheinungen. Auf diese Darlegungen wird weiter unten noch im Zusammenhange mit anderen Arbeiten Armstrongs zurückzukommen sein.

Eine kinetische Deutung des osmotischen Druckes sucht M. M. Garver[4] zu geben, um eine von Hilfshypothesen freie und einleuchtende Erklärung zu gewinnen. Wenn man eine Lsg. in reversibler Weise auf isothermem Wege nicht mehr durch das flüssige Lsg-mittel, sondern durch den Dampf des Lsg-mittels verd., so ist die geleistete Arbeit von Anziehungskräften ganz unabhängig, und dasselbe gilt auch von der ihr gleichen osmotischen Arbeit. Wenn man dann weiterhin noch annimmt, daß auch die Poren der halbdurchlässigen Wand der osmotischen Zelle vom Dampfe des Lsgmittels angefüllt sind, dann tritt in der Zelle eine isotherme Destillation ein, bis der „Filterdruck" erreicht ist, wodurch alles Paradoxe verschwinden soll. Die Annahme Garvers, daß die Poren der halbdurchlässigen Membran von Dampf erfüllt sind, scheint dem Berichterstatter aber ebenfalls etwas paradox zu sein. Dies scheint Garver wohl auch zum Bewußtsein gekommen zu sein, da er dann wieder zu der natürlichen Anschauung zurückkehrt, daß die Poren eben nicht mit Dampf, sondern mit Fl. gefüllt sind. Um die Schwierigkeiten dieser Annahme zu beseitigen, führt er dann aus, daß die Auflsg. eines nichtdiss., nichtflüchtigen Stoffes die Verteilung der

1) J. Physic. Chem. **13**. 93.
2) Proc. R. Soc. **81**. B, 82.
3) Ib. **81**. B, 94.
4) J. Physic. Chem. **13**. 679.

Digitized by Google

mittleren Gschww. der Molekeln des Lsg-mittels so ändert, daß die Abweichungen vom Mittel geringer werden. Es muß dann der Dampfdruck sinken, weil weniger Molekeln mit größter Gschw. vorhanden sind. Auf diese Weise erklärt Garver auch die mit der Dampfdruckerniedrigung zusammenhängenden Erscheinungen, wie Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung, die Landsbergersche Siedepunktsmethode usw. Die Verringerung des Gschw-bereiches der Molekeln des Lsg-mittels in Lsgg. gibt auch eine Erklärung der Diffusion. Denn da in reinem Lsg-mittel einige Molekeln mit größerer Gschw. als in der Lsg. sind, wird das Lsg-mittel in die Lsg. hineindiffundieren.

Einen bemerkenswerten Beitrag zur osmotischen Theorie der Lsgg. bringen Earl of Berkeley und C. V. Burton.[1] Zu den osmotischen Erscheinungen zählen sie die Gschw. der Diffusionsvorgänge und die Gleichgewichtseinstellung in Lsgg. unter dem Einflusse äußerer Kräfte, wie z. B. von Zentrifugalkräften. Die Vff. versuchen, diese Erscheinungen ohne Rücksicht auf die Erscheinungen der Bestandteile durch diejenigen der Lsgg. selbst zu erklären. Sie gehen davon aus, daß jede Lsg. nach Rothmund zwei osmotische Drucke besitzen muß, nämlich den des gelösten Stoffes gegenüber dem Lsg-mittel und den des Lsg-mittels gegenüber dem gelösten Stoffe. Diesen zweiten osmotischen Druck könnte man durch eine für Wasser undurchlässige Wand realisieren, die z. B. in Wasser gelösten Zucker von geschmolzenem Zucker trennte. Für das Gleichgewicht einer senkrechten schweren Fl-säule wird nun die Beziehung

$$c_1 \cdot s_1 \cdot \frac{\partial P_1}{\partial c_2} = c_2 \cdot s_2 \cdot \frac{\partial P_2}{\partial c_1}$$

abgeleitet, wo c_1 die Zahl der Gramme Lsg-mittel in 1 g Lsg., c_2 die entsprechende Anzahl Gramme gelösten Stoffes, s_1 die Vol-abnahme einer größeren Menge Lsg. bei Entnahme von 1 g Lsg-mittel, s_2 die entsprechende Größe für den gelösten Stoff ist. P_1 und P_2 sind die osmotischen Drucke im Gleichgewicht mit reinem Lsg-mittel, bzw. mit reinem gelösten Stoff. Zur Prüfung dieser Gleichung werden Messungen Zawidzkis über die Dampfdrucke binärer Mischungen herangezogen, wie sich denn diese Gleichung durch Einführung der Dampfdrucke auf eine schon von Margules gegebene Beziehung zurückführen läßt. Auch die Konz-änderung einer Lsg. durch Zentrifugieren läßt sich mit Hilfe dieser Gleichung berechnen. Die Versuche von Calcar und de Bruyn stimmen allerdings mit den Ergebnissen dieser Formel nicht überein, doch scheinen hier auch

1) Phil. Mag. [5] **17**. 598.

Digitized by Google

erhebliche Versuchsfehler aufgetreten zu sein. Versuche, die die Vff. an einer 51 proz. CsCl-Lsg. in einem 9,3 cm langen Rohr, das mit 57,6 Umdrehungen in der Sekunde 243,3 Stunden lang zentrifugiert wurde, angestellt hatten, ergaben Konz-änderungen von einigen Hundertstel Proz., wie es die Berechnung verlangt. Auch Versuche mit KJ und Jod in KJ stimmten in der Richtung und Größenordnung der Konz-änderung mit den Ergebnissen der Berechnung überein.

Zum Schluß weisen Berkeley und Burton darauf hin, daß ihre Annahmen auch die Behandlung von heterogenen, nicht im Gleichgewichte befindlichen Systemen gestatten.

Eine neue Methode zur Messung des osmotischen Druckes schlagen Earl of Berkeley und E. G. J. Hartley[1] vor. Sie messen die Gschw., mit der das Lsg-mittel durch die halbdurchlässige Wand in die Lsg. strömt und die dem osmotischen Drucke proportional ist. Man kann nun den zu messenden osmotischen Druck direkt mit einem hydrostatischen Drucke in Beziehung bringen, wenn man in das mit reinem Wasser gefüllte Osmometer reines Wasser unter einem bestimmten hydrostatischen Drucke hineinströmen läßt und die Anfangsgschw. mißt, bzw. darauf extrapoliert. Die Versuche an verd. Lsgg. ergaben gute Übereinstimmung dieser „dynamischen" osmotischen Drucke mit den statischen. Bei höheren Konzz. traten aber erhebliche Abweichungen auf, indem der dynamische Druck bis zu 30 % zurückbleibt.

Earl of Berkeley hatte im vorigen Berichtsjahre in Gemeinschaft mit anderen Mitarbeitern den osmotischen Druck konz. Calciumferrocyanidlsgg. untersucht.[2] Er wendet sich jetzt mit E. G. J. Hartley und J. Stephenson[3] den verd. Lsgg. dieses Salzes zu. In den verd. Lsgg. treten bemerkenswerte Anomalien auf. Nimmt man nur undiss. Moleküle an, so erhält man für eine 20 proz. Lsg. statt des berechneten Druckes von 16 Atmm. einen solchen von 20 Atmm. Bei der 7 proz. Lsg. fallen aber beide zusammen, trotzdem das Salz, wie Leitf-messungen lehrten, weitgehend diss. ist. Ganz ähnlich wie das Ca-Salz verhält sich auch das Strontiumferrocyanid, nicht aber das Kaliumsalz. Um die Anomalien erklären zu können, wird die Existenz von Doppelmolekeln angenommen.

H. N. Morse hat seine eingehenden und sorgfältigen Unterss. über den osmotischen Druck von Zuckerlsgg. weiter fortgesetzt.[4] In

1) Proc. R. Soc. **82**. A, 271.
2) Jahrb. Elch. **15**. 173 (1908).
3) Phil. Trans. **209**. A, 319.
4) Jahrb. Elch. **12**. 223 (1905); **13**. 197 (1906); **14**. 136 (1907); **15**. 170 (1908).

Digitized by Google

Gemeinschaft mit W. W. Holland[1] beschreibt er zunächst eingehend die Rührvorrichtungen, Thermostaten usw., um die durch Tempänderungen bewirkten Schwankungen des osmotischen Druckes, die „Thermometereffekte", möglichst auszuschließen.

Mit demselben Mitarbeiter hat Morse dann[2] den osmotischen Druck von Rohrzuckerlsgg. bei 20° und 25° von neuem untersucht und sich vor allem mit dem Temp-koeff. beschäftigt. Zu der im vorigen Berichtsjahre[3] gegebenen Tabelle der osmotischen Drucke bei 0°, 5°, 10° und 15° sind folgende Zahlen hinzuzufügen.

Konz.	Druck bei 20°	bei 25°
0,1 gewichtsnormal	2,52	2,56
0,2	5,02	5,10
0,3	7,45	7,57
0,4	9,96	10,12
0,5	12,49	12,73
0,6	15,20	15,42
0,7	17,84	18,02
0,8	20,60	20,73
0,9	23,31	23,66
1,0	26,12	26,33.

Die Gesamtdrucke bei 20° und 25° sind 140,52 und 142,24. Das mittlere Verhältnis des osmotischen Druckes zum berechneten Gasdrucke ist 1,069 und 1,064, der mittlere Rotationsverlust 0,00 und 0,20 %.

H. L. Callendar[4] untersucht die Beziehung des Dampfdruckes und des osmotischen Druckes eines flüchtigen, gelösten Stoffes. Wenn die osmotische Membran für den gelösten Stoff undurchlässig ist, so ist es unwesentlich, ob der gelöste Stoff flüchtig ist oder nicht. Die Formeln für die Änderungen des Dampfdruckes mit dem hydrostatischen Drucke und für den osmotischen Druck sind in beiden Fällen unabhängig von der Flüchtigkeit des gelösten Stoffes. Betrachtet man die Membran als Dampfsieb, so daß sie zwar für den Dampf der Lsg., nicht aber für die flüssige Lsg. durchlässig ist, so ergibt sich die Änderung des Gesamtdampfdruckes dp der Lsg. bei einer Änderung des hydrostatischen Druckes dP aus der Gleichung $v \cdot dp = \Sigma c \cdot U \cdot dP$, wo c_1, c_2 ... die Konzz. der Bestandteile in g pro

1) Am. Chem J. **41**. 92.
2) Ib. **41**. 1 und 257.
3) Jahrb. Elch. **15**. 171 (1908).
4) Proc. R. Soc. **81**. A, 336.

Digitized by Google

g Dampf, U_1, U_2 ... die spez. Volumina der Bestandteile in der Lsg. und v das spez. Vol. der Dampfphase bedeutet.

Von H. L. Callendar[1] rührt auch eine kritische Besprechung der osmotischen Phänomene und ihrer modernen physik. Deutungen her. Er wendet sich darin gegen die Überschätzung der Gasdrucktheorie des osmotischen Druckes, die ihre Gültigkeit bisher nur für sehr verd. Lsgg. erwiesen hat, bei konz. Lsgg. aber nach den Versuchen von Berkeley und Harley und von Morse und Frazer versagt. Denn hier ist der beobachtete osmotische Druck erheblich größer, als es die van't Hoffsche Formel verlangt. Nach Callendar ergibt sich der osmotische Druck notwendig aus den Dampfdruckgesetzen und sollte daher nicht als an sich in den Lsgg. existierend angesehen werden. Die halbdurchlässige Wand läßt nicht das flüssige Lsg-mittel, sondern nur den Dampf hindurch. Callendar stellt den osmotischen Druck als die mechanische Druckdifferenz dar, die man auf die Lsg. ausüben muß, um ihren Dampfdruck bis auf den Dampfdruck des reinen Lsg-mittels anwachsen zu lassen. Zum Schluß legt Callendar noch einmal die von ihm schon früher[2] entw. Beziehungen zwischen Dampfdruck und mol. Konstitution bei konz. Lsgg. dar.

Auf eine Unters. L. Vegards[3] über den freien Druck bei der Osmose, die mit den Arbeiten von Berkeley und Hartley im Zusammenhange steht, sei hier nur hingewiesen.

A. A. Jakowkin[4] hat sich mit dem osmotischen Drucke zusammengesetzter Lsgg. beschäftigt, bei denen eine oder mehrere Substanzen in einem gemischten Lsg-mittel enthalten sind. Er beschränkt sich vorläufig auf den einfachsten Fall, in dem ein nichtflüchtiger Stoff, z. B. Rohrzucker, in einem Gemisch zweier flüchtiger Lsgmittel, z. B. wäss. Alkohol, aufgelöst ist. Hierbei hängt die Größe des osmotischen Druckes nicht nur von Temp. und Konz., sondern auch von der Zus. des gemischten Lsg-mittels ab. Es besteht nun die Frage, ob im osmotischen Gleichgewichte die Zus. des gemischten Lsg-mittels zu beiden Seiten der halbdurchlässigen Wand gleich oder versch. ist. Jakowkin beantwortet die Frage dahin, daß das zusammengesetzte Lsg-mittel sich mit der zusammengesetzten Lsg. in dem Falle im osmotischen Gleichgewichte befinden wird, wenn das

1) Chem. N. **99**. 196.
2) Jahrb. Elch. **15**. 141 (1908).
3) Proc. Cambridge Phil. Soc. **15**. 13.
4) Z. physik. Chem. **67**. 309.

Digitized by Google

Verhältnis der Mol-wurzeln der Dampfdrucke der einzelnen Bestandteile des Lsg-mittels für beide Phasen das gleiche sein wird, wenn also $\frac{\sqrt[M]{P_0}}{\sqrt[m]{p_0}} = \frac{\sqrt[M]{P}}{\sqrt[m]{p}}$ ist, wo M und m die Mol-gewichte der Bestandteile des Lsg-mittelgemisches, P_0 und P, bzw. p_0 und p der Dampfdruck zu beiden Seiten der Wand sind.

Zur Prüfung dieser Beziehung wurde ein Lsg-mittelgemisch aus Wasser und Äthylenglykoläther benutzt, dessen Tension von A. E. Makowetzky[1] untersucht worden ist. Als zu lösender Stoff wurde Glyzerin verwendet. Indessen stimmen Beobachtung und Berechnung nicht überein, und Jakowkin sucht sich durch die Annahme zu behelfen, daß Wasser und Glyzerin miteinander Verbb. bilden.

G. Guglielmo[2] hat die Bedingungen des Gleichgewichtes zwischen einer verd. Lsg. und dem reinen, durch eine halbdurchlässige Membran getrennten Lsg-mittel oder dem Dampfe des Lsg-mittels diskutiert. Er geht dabei von den van der Waalsschen Formeln aus, da die thermodynamische Ableitung der osmotischen Theorie ihm nicht sicher und korrekt genug ist.

O. Sackur hat seine bereits früher[3] ref. Gleichung $p(v-b)=RT$ in noch größerem Umfange mit leidlichem Erfolge geprüft.[4] Auch die Dampfdruckmessungen Zawidzkis entsprechen der abgeleiteten Zustandsgleichung, und zwar bis zu osmotischen Drucken von 200 Atm. Bei noch konz. Lsgg. machen sich aber Abweichungen bemerkbar. Zum Schluß polemisiert Sackur gegen Dolezalek und seine Zustandsgleichung.

Mit der Bestimmung des osmotischen Druckes in Ackerböden haben sich J. König und J. Hasenbäumer[5] beschäftigt. Die halbdurchlässige Membran wurde in Anlehnung an Vorschläge Waldens durch Einlagerung einer durch Formaldehyd unlsl. gemachten Gelatineschicht, die in die Wandung einer Filterkerze eingelagert war, und durch darauf niedergeschlagenes Ferrocyankupfer hergestellt. Die Beschaffung gleichmäßig funktionierender Tonzellen erwies sich als recht schwierig. Bemerkenswert ist, daß die Vff. bei ihren osmotischen Versuchen gegen denselben Ackerboden keine konstanten Druckhöhen erhalten konnten. Der Grund hierfür ist nicht recht

1) J. Russ. Physik.-Chem. Ges. **40**. 152 (1908).
2) Atti R. Accad. Lincei Rom [5] **18**. II, 536.
3) Jahrb. Elch. **15**. 169 (1908).
4) Z. physik. Chem. **70**. 477.
5) Z. angew. Chem. **22**. 1009, 1070.

Digitized by Google

ersichtlich. Zur Bestimmung des osmotischen Druckes in Ackerböden wurde daher nicht die osmotische Druckhöhe, sondern die Menge des in das Osmometer eintretenden Wassers gemessen, indem die eingetretene Fl., bzw. eine entsprechende Menge anderer Fl. aus einer offenen Kapillare austropfte und dann gewogen wurde. Diese Fl-menge, auf 24 Stunden bezogen, wird „osmotische Wasseraufnahme" genannt. König und Hasenbäumer glauben, daß sich nach ihrer Methode auch Mol-gewichtsbestimmungen ausführen lassen, wie es in ganz analoger Weise ja auch durch Berkeley und Hartley geschieht. Es wurden dann noch eine Reihe Versuche mit Salz- und mit Zuckerlsgg. angestellt. Aus einigen vergleichenden Versuchen folgt für die Stachyose die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3H_2O$, für Säureachroodextrin I + $^1/_3$ Achroodextrin II $5\,C_{12}H_{20}O_{10}$, für Erythrodextrin IIα $11\,C_{12}H_{20}O_{10}$, für ein anderes Erythrodextrin $13\,C_{12}H_{20}O_{10}$, für ein diastatisches Achroodextrin $8\,C_{12}H_{20}O_{10}$.

Mit dem Einfluß der Beschaffenheit der Tonzellen auf die Osmose haben sich auch S. L. Bigelow und F. E. Bartell[1] beschäftigt und die Größe der Poren im Porzellan näher untersucht. Eine deutliche osmotische Wirkung wird noch erzielt bei einem maximalen Porendurchmesser von 0,37 μ. Wenn das Porzellan mit Bariumsulfat beladen ist, so ist das Maximum des Porendurchmessers 0,59 μ, bei einer Beladung mit Schwefel 0,49 μ.

Über Versuche von W. Biltz und A. v. Vegesack und von anderen, den osmotischen Druck von Kolloiden zu messen, wird weiter unten im Kapitel „Kolloidchemie" berichtet werden.

Von Aubert[2] rührt eine Demonstration der „Thermo-Endosmose" her, die dem Soretschen Phänomen an die Seite zu stellen ist. Aubert trennt eine Lsg., die sich zwischen zwei Platten von versch. Tempp. befindet, durch eine Membran in zwei Teile, so daß die beiden Fl-schichten ebenfalls versch. Tempp. aufweisen. Es trat nun stets ein Durchgang der Fl. von der kälteren zur wärmeren Seite der Membran ein, auch wenn reines Wasser verwendet wurde. Die Thermo-Endosmose ist von der Membran nur wenig abhängig. Die Erklärung dieser Erscheinung dürfte nicht schwierig sein. Auf der wärmeren Seite ist auch der osmotische Druck größer, so daß eine Osmose nach dieser Seite stattfinden muß.

Hydrolyse. — Die Hydrolyse der Wismuthaloide hat W. Herz in Gemeinschaft mit A. Bulla[3] an der Hand des Massenwirkungs-

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1194.
2) C. r. **148**. 1254. 3) Z. anorg. Chem. **61**. 387.

Digitized by Google

gesetzes untersucht. Sie verläuft nach dem Schema:

$$BiX_3 + H_2O \rightleftarrows BiOX + 2HX.$$

Da BiOX als Bodenkörper vorhanden und auch die Konz. des Wassers konstant ist, so muß sein $\frac{[BiX_3]}{[HX]^2} = \text{konst.}$ Für X = Cl ist der Wert dieser Konstt. bei 25° gleich 0,021 bis 0,033, für X = Br gleich 0,049 bis 0,072. Für X = J konnte die Einstellung des Gleichgewichtes nicht abgewartet werden und das Fluorid wird überhaupt nicht hydrolysiert. In NaCl-Lsgg. steigt die Lsl. des $BiCl_3$, wohl infolge von Komplexbildung. Die Hydrolyse wird etwas zurückgedrängt, mehr allerdings durch NaBr, weniger durch $NaNO_3$ und garnicht durch Na_2SO_4.

Bei 50° liegen die Hydrolysenkonstt.[1] des $BiCl_3$ zwischen 0,025 und 0,039 und auch beim Bromid erhält man dieselben Zahlen wie für 25°, so daß die Hydrolyse von der Temp. so gut wie unabhängig zu sein scheint.

Nachdem W. Herz und G. Muhs[2] vor einigen Jahren das Gleichgewicht $BiOCl + KOH \rightleftarrows BiOOH + KCl$ von links nach rechts untersucht hatten, gehen Herz und A. Bulla[3] jetzt von rechts aus, erhalten aber ganz andere Gleichgewichtskonstt. und suchen diese Verschiedenheit durch die Annahme versch. Wismutoxydhydrate zu erklären.

Mit der hydrolytischen Diss. der Wismuthaloide hat sich auch R. Dubrisay[4] beschäftigt, ohne dem Vorgang aber quantitativ auf den Grund zu gehen. Um zu entscheiden, ob die Hydrolyse nach der einfachen Formel $BiCl_3 + H_2O \rightleftarrows BiOCl + 2HCl$ vor sich geht, wurden versch. Versuchsreihen bei 18°, 80° und 85° ausgeführt. Bei 18° erfordert die Einstellung des Gleichgewichtes drei Tage, bei 80° zwölf Stunden. Aus den kontinuierlichen Kurven, welche die Gleichgewichtszustände darstellen, geht hervor, daß man es mit einem divarianten System unter konstantem Drucke zu tun hat, daß sich also nur ein einziges Oxychlorid BiOCl bildet. Mit steigenden Tempp. soll sich die Hydrolyse vermindern, während beim $BiBr_3$ eine Temperhöhung ohne merklichen Einfluß auf die Hydrolyse ist. Im System $BiBr_3 — H_2O$ bildet sich zwischen 15° und 95° und bei Ggw. von 0,003 bis 0,853 g-Atom Bi und von 0,174 bis 3,440 g-Atom Br nur

1) Z. anorg. Chem. **63**. 59.
2) Ib. **39**. 115.
3) Ib. **63**. 282.
4) C. r. **148**. 830; **149**. 122, 451.

Digitized by Google

ein einziges Oxybromid BiOBr. Auch bei noch stärkeren Verdd. ist kein anderes Oxybromid aufzufinden. Beim BiJ_3 schreitet die Hydrolyse zwischen 15° und 50° mit steigender Temp. weiter fort. Der Gleichgewichtszustand wird bei 15° in drei Tagen, bei 50° in 12 Stunden erreicht. Enthält die flüssige Phase weniger als 0,002 g-Atom Bi, so ist der Bodenkörper ziegelrot und entspricht der Formel BiOJ. Bei mehr Bi hat er schwarze Farbe und nähert er sich der Formel $Bi_2O_3 \cdot 5\,HJ$.

Die hydrolytische und elektrolytische Diss. des $AlBr_3$ in wäss. Lsg. haben J. Kablukow und A. Sachanow[1] zu bestimmen versucht. Folgende Tabelle enthält die äqu. Leitf-werte bei 25° und bei 0,3°.

v	$\lambda_{25°}$	$\lambda_{0,3°}$	v	$\lambda_{25°}$	$\lambda_{0,3°}$
1	70,7	—	64	113,9	59,8
2	80,9	44,8	128	120,4	61,8
4	88,6	48,4	256	126,3	63,7
8	95,2	52,0	512	132,4	66,0
16	101,2	54,4	1024	138,4	68,0.
32	108,2	57,3			

Diese hohe Leitf., die etwas stärker als die des NaBr ist, rührt hauptsächlich von der Diss. des $AlBr_3$ her. Die Messungen der Br'- und $H^{\cdot}$-Ionen mittels Konz-ketten zeigten, daß einerseits in Verdd. von $v \geqq 20$ l auf ein Grammäqu. schon $^2/_3$ des Broms elektrolytisch abgespalten sind, während die Hydrolyse nur minimal ist. In 0,01 n Lsg. ist 1 % des Salzes, in 0,0025 n Lsg. 2,25 % und in 0,001 n Lsg. 4,25 % hydrolysiert. In verd. Lsgg. steigt die Hydrolyse regelmäßig mit der Verd. an, ist aber in konz. Lsgg. von der Verd. ziemlich unabhängig. Die Hydrolyse verläuft nach der Gleichung

$$AlBr^{\cdot\cdot} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + Br'.$$

Durch Neutralsalze wird die Hydrolyse nur wenig zurückgedrängt, wobei KBr ungefähr denselben Einfluß hat wie KNO_3 und KCl.

Mit der Hydrolyse der Salze der $Al^{\cdot\cdot\cdot}$- und $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$-Kationen hat sich G. Powarnin[2] beschäftigt. Er hat den Grad der Hydrolyse des Aluminium- und Chromsulfats in wäss. Lsg. durch Messungen der EMKK von Gasketten mit Wasserstoff-Platinelektroden bestimmt. Dann hat er durch Hinzufügen von Na_2SO_4 und von NaCl den Hydrolysengrad zu beeinflussen gesucht. Es ergab sich, daß Chrom-

1) Z. physik. Chem. **69**. 419.
2) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1014.

Digitized by Google

sulfat in verd. Lsgg. stärker hydrolysiert ist als Aluminiumsulfat. Durch Ggw. von SO_4''-Ionen wird die Hydrolyse natürlich stärker zurückgedrängt als durch Cl'-Ionen. Bemerkenswert ist, daß auch Alkohol und Formaldehyd einen verringernden Einfluß auf diese Hydrolyse auszuüben vermögen, während Rohrzucker ohne Wirkung zu sein scheint.

Auf eine Unters. von S. C. Lind und F. W. Bliss[1], die sich mit der Gschw. der Hydrolyse von Kaliumrutheniumchlorid beschäftigt: $K_2RuCl_5 + 2H_2O = 2KCl + 2HCl + Ru(OH)_2Cl$, wird im Kapitel „Reaktionsgeschwindigkeit" näher eingegangen werden.

Zur Bestimmung der Hydrolyse von Boraxlsgg. hatte Shields[2] die Gschw. der Verseifung von Äthylacetat unter dem Einflusse von Borax gemessen, war aber zu keinen guten Ergebnissen gekommen, wohl weil er die Borsäure damals nicht genügend genau titrieren konnte. J. Lundberg[3] hat diese Versuche wiederholt, indem er die Borsäure in Ggw. von Glyzerin mit Phenolphtalein titrierte. Er erhielt als Wert der Gleichgewichtskonstt. $K = \frac{[OH'][HBO_2]}{[BO_2']}$ bei 25° den Wert $1{,}90 \cdot 10^{-5}$, woraus sich als Konz. der OH'-Ionen einer 0,1 n $NaBO_2$-Lsg. der Wert $[OH'] = \sqrt{0{,}1 \cdot 1{,}90 \cdot 10^{-5}} = 0{,}00138$ ergibt, so daß also 1,38 % der Salzmenge hydrolytisch gespalten sind, während Walker auf anderem Wege 0,84 % bei 18° berechnet hatte. Es ergibt sich weiterhin, daß die Konz. der OH-Ionen von der des Borax unabhängig ist, da $[HBO_2] = [BO_2']$ ist. Es muß also immer $[OH'] = 1{,}90 \cdot 10^{-5}$ sein, welches auch die Boraxkonz. ist. Die Diss. der Borsäure $K_1 = \frac{[H'] \cdot [BO_2']}{[HBO_2]}$ ergibt sich unter Berücksichtigung von $[H'] \cdot [OH'] = 1{,}21 \cdot 10^{-14}$ zu $K_1 = \frac{1{,}21 \cdot 10^{-14}}{1{,}90 \cdot 10^{-5}} = 6{,}4 \cdot 10^{-10}$, während Walker bei 18° den Wert $17 \cdot 10^{-10}$ gefunden hatte.

Mit der interessanten Hydrolyse von Salzen eines amphoteren Elektrolyten hat sich H. H. Beveridge[4] beschäftigt. Bei nichtamphoteren Stoffen erhält man für die Hydrolysenkonst. denselben Wert, wenn man sie nach versch. Methoden, wie Leitf., Verseifungsgschw. usw., bestimmt. Bei amphoteren Verbb. treten aber, wie Winkelblech an der Anthranilsäure zeigen konnte, bei Anwendung versch. Methoden Verschiedenheiten auf. Es werden die Winkelblechschen

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 868.
2) Z. physik. Chem. **12**. 167 (1893).
3) Ib. **69**. 442.
4) Proc. R. Soc. Edinburgh [Teil 7] **29**. 648.

Digitized by Google

Messungen an der Anthranilsäure wieder aufgenommen und die Hydrolysenkonst. $\frac{k_b}{K}$ in salzsaurer Lsg. durch Leitf-messungen bei 25° bestimmt. Es ergab sich die Hydrolysenkonst. $\frac{k_b}{K}$ bei der Verdünnung $v = 16$ zu 201, $v = 32$ zu 180, $v = 64$ zu 163, $v = 128$ zu 158 und $v = 256$ zu 155. Es wurde dann die Salzsäurekonz. konstant gehalten, wobei sich für $HCl = \frac{n}{16}$ und Anthranilsäure $v = 16$ die Konst. 200, $v = 32$ die Konst. 256 ergab. Für $HCl = \frac{n}{32}$ ist die Konst. im Mittel 199,2, für $\frac{n}{64}$ gleich 176,3 und für $\frac{n}{128}$ gleich 165,8. Für das Anthranilsäurenitrat berechnet sich die Hydrolysenkonst. durch Leitf-messungen für $v = 8$ zu 299, für $v = 16$ zu 221 aus der Verseifungsgschw. von Methylacetat durch Anthranilnitrat erhält man hingegen für $v = 8$ nur den Wert 128. Bei einem nichtamphoteren Stoffe, beim Thiazol C_3H_3NS führen die Leitf- und Verseifungsgschw-messungen hingegen zu fast identischen Werten für die Hydrolysenkonst., nämlich für $v = 16$ zu 174,8 und 173,6 und für $v = 32$ zu 198,2 und 190.

Es werden nun noch einige andere Wege zur direkten Bestimmung der H-Ionenkonz. in den Anthranilsäurehydrochloridlsgg. eingeschlagen, die zu identischen Werten für die Hydrolysenkonstt. führen. Die Unters. der Lsl. des Anthranils in Wasser und in Säuren versch. Konz. führte nicht zum Ziel, wohl aber die Katalyse von Diazoessigester durch Salpetersäure und Anthranilsäurenitrat und die Bestimmung der H-Ionenkonz. in den salzsauren Lsgg. der Anthranilsäure durch Messungen der EMK gegen eine Wasserstoffelektrode.

Zu anderen Ergebnissen über die Hydrolyse führten Gefrierpunktsmessungen, und zwar stimmen diese Ergebnisse auch mit den Resultaten der Leitf-messungen nicht überein.

Um die abweichenden Ergebnisse der versch. Methoden zu erklären, wird die Annahme gemacht, daß die Moleküle eines amphoteren Stoffes sich assoziieren, während dies bei nichtamphoteren Stoffen nicht der Fall sein soll.

Zustand in Lösungen. — Das schon so häufig untersuchte Problem über den Zustand des gelösten Jods hat durch P. Wäntig[1] eine eingehende Bearbeitung erfahren. Eine nähere spektrale Unters. einer großen Anzahl von Jodlsgg. in versch. Lsg-mitteln, insbesondere

1) Z. physik. Chem. **68**. 513.

Digitized by Google

die nähere Verfolgung der von E. Wiedemann zuerst beobachteten Erscheinung der starken Veränderlichkeit der Färbungen gewisser Jodlsgg. mit der Temp. ergab, daß sich die Jodlsgg mehr oder weniger ausgeprägt verhalten wie Lsg-gemische zweier absorbierenden Stoffe, von denen bei Temp-änderung der eine auf Kosten des anderen verschwindet. Das Spektrum des einen ist demjenigen des freien Jods in Dampfform (J_2) außerordentlich ähnlich, während das andere von Lsg-mittel zu Lsg-mittel versch. ist. Wahrscheinlich ist aber allen diesen Spektren ein Absorptionsmaximum im Ultraviolett gemeinsam, dessen eine Absorptionsgrenze sich weit in das sichtbare Gebiet erstreckt.

Im Einklang mit den Anschauungen Beckmanns hat man es also höchstwahrscheinlich stets mit einem Gleichgewicht $L \cdot J_2 \rightleftarrows L + J_2$ zwischen Lsg-mittel L und Jod zu tun, das in den braunen und violetten Lsgg. nach der einen oder der anderen Seite verschoben ist.

Ein Zusammenhang zwischen den Spektren der braunen und der violetten Lsgg. konnte dadurch hergestellt werden, daß einige von ihnen sich durch Temp-erhöhung umkehrbar ineinander verwandeln ließen.

Die aus der Art der Temp-empfindlichkeit zu ziehende Folgerung, daß die Bildung der Additionsverb. $L \cdot J_2$ unter Wärmeentw. vor sich geht, konnte durch Betrachtung der Lsg-wärmen des Jods in versch. färbenden Mitteln und durch die Betrachtung der Veränderung der Lsl. mit der Temp. wahrscheinlich gemacht werden. Insbesondere konnte durch kryoskopische Versuche gezeigt werden, daß die Reihenfolge der Lsg-mittel nach ihrem Additionsvermögen zufolge ihres optischen Verhaltens ebenso in der Größe der Depressionsanomalien, welche bei gleichzeitigem Auflösen der Komponenten in einem dritten Lsg-mittel auftraten, zum Ausdruck kam, vorausgesetzt, daß keine Komplikationen der Gleichgewichte infolge von Assoziationserscheinungen auftraten.

Auch eine Unters. des Partialdruckes der Komponenten über siedenden Lsgg. höherer Konz. deutet auf teilweise Verb. von Jod und Lsg-mittel hin.

Es konnte die Existenz einer Additionsverb. zwischen Pyridin und Jod $Py \cdot J_2$ durch Isolierung dieser Verb. festgestellt werden. Die mol. Gefrierdepression des CCl_4 wurde zu 299 bestimmt.

Mit demselben Problem haben sich auch J. H. Hildebrand und B. L. Glascock[1] beschäftigt. Auch sie gehen von der alten

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 26.

Digitized by Google

Annahme aus, daß die braunen Jodlsgg. Verbb. zwischen Jod und Lsg-mittel enthalten. Um diese Verbb. nachzuweisen, bedienen sie sich folgender Methode. Es wurde die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt, die durch Zusatz von Jod in Bromoform bewirkt wird. Bromoform ist ein „inaktives" Lsg-mittel, das das Jod mit violetter Farbe löst und mit ihm daher keine Verb. bildet. Fügt man zu dieser Auflsg. von Jod in Bromoform eine geringe Menge eines anderen inaktiven Lsg-mittels, wie $C_2H_4Br_2$, CS_2, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, CCl_4, so ist die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung gleich der Summe der durch das Jod und das neue Lsg-mittel bewirkten Depressionen. Setzt man aber der Jod-Bromoformlsg. eine kleine Menge eines „aktiven" Lsg-mittels hinzu, wie C_2H_5OH, $C_6H_5CH_2OH$, $C_6H_5 \cdot NO_2$, das also mit dem Jod eine braune Lsg. und daher nach der zugrunde liegenden Annahme eine Verb. bildet, so ist die beobachtete Depression kleiner als die Summe der aus dem Jodzusatz und dem Lsg-mittelzusatz berechneten Gefrierpunktserniedrigungen. Zu demselben Ergebnis führten auch Versuche, die mit Äthylenbromid als Lsg-mittel angestellt wurden.

Es wurden dann die Gleichgewichte zwischen Jod, Lsg-mittel und der Verb. untersucht, wobei sich herausstellte, daß sich in den untersuchten Fällen stets ein Molekül Lsg-mittel mit einem Molekül Jod vereinigt. Genauer untersucht wurden die Gleichgewichte $C_2H_5OH + J_2 \rightleftarrows C_2H_5OH \cdot J_2$ in CCl_4 und CS_2; $CH_3COOC_2H_5 + J_2 \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 \cdot J_2$ in denselben Lsg-mitteln; $C_6H_5 \cdot NO_2 + J_2 \rightleftarrows C_6H_5 \cdot NO_2 \cdot J_2$ in CCl_4 und $^1/_2 (CH_3COOH)_2 + J_2 \rightleftarrows CH_3COOH \cdot J_2$ in CS_2.

Die Verb-wärme von Jod und Essigsäureäthylester wurde zu 3060 cal. berechnet.

Eine neue Methode zur Unters. von Diss-gleichgewichten in Lsgg. schlägt H. M. Dawson[1] vor und sucht ihre Anwendbarkeit auf das Studium von wäss. Kaliummerkurijodidlsgg. zu zeigen. Um das Gleichgewicht zwischen einer komplexen Verb. und ihren beiden Bestandteilen zu bestimmen, muß man die Konz. wenigstens des einen freien Bestandteils messen können. Dawson fügt zu diesem Zwecke eine dritte Komponente hinzu, die mit der zu bestimmenden ebenfalls eine Komplexverb. von bekanntem Gleichgewichte liefert. Wenn man dann dieses neue Gleichgewicht messen kann, z. B. durch Bestimmung des nicht gebundenen Anteils bei bekannter Diss-konst. mittels Verteilungsversuche, so ist auch das erste Gleichgewicht berechenbar.

1) J. Chem. Soc. 95. 870.

Digitized by Google

Diese Methode wurde auf die Diss. des Kaliummerkurijodids angewendet, das in wäss. Lsg. zum Teil in HgJ_2 und KJ zerfallen ist. Hier läßt sich nun die Konz. an KJ durch Verteilungsversuche an hinzugefügtem Jod zwischen dieser Lsg. und CS_2 oder CCl_4 ermitteln. Denn das freie KJ bildet mit dem Jod zum Teil KJ_3, dessen Diss. nach den Versuchen von Jakowkin bekannt ist. Eine Reihe von Versuchen zeigte nun, daß die Verb., die sich zwischen Kaliumjodid und Merkurijodid bildet, zwischen den Zuss. $2\,KJ \cdot HgJ_2$ und $3\,KJ \cdot 2\,HgJ_2$ je nach der Konz. der Lsgg. sich bewegt.

H. M. Dawson hat sich mit dem Zustand der ammoniakalischen Kupferlsgg. beschäftigt[1], bei denen er schon früher das freie NH_3 durch Verteilungsversuche[2] gegen Chloroform ermittelt hatte. Er hatte hieraus den Schluß gezogen, daß das Cu bei genügendem Überschuß in Form eines Tetramminsalzes vorlag. Bei der Bestimmung der Lsl. des reinen $Cu(OH)_2$ in wäss. NH_3-Lsgg. erhält Dawson für das Verhältnis NH_3/Cu ganz andere Werte als früher Bonsdorff[3], was vielleicht auf das Auftreten versch. lsl. $Cu(OH)_2$-Modifikationen zurückzuführen ist. Nimmt man in den Lsgg. eine Diss. des Ammoniak-Kupferkomplexes nach $Cu^{\cdot\cdot} \cdot n\,NH_3 \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + n\,NH_3$ an, so ergibt sich für $n = 4$ eine angenäherte Konstanz der Gleichgewichtskonstt. $\dot{K} = \frac{[Cu^{\cdot\cdot}] \cdot [NH_3]^n}{[Cu \cdot n\,NH_3]}$. Demnach ist auch nach diesen Lsl-versuchen die Existenz eines Tetrammins anzunehmen.

Es werden dann noch Leitf-messungen der $Cu\text{-}NH_3$-Lsgg. bei wechselnder NH_3-Konz. ausgeführt. Die Leitf-konz-kurven weisen ein Maximum auf.

Über die beste Methode zur Erkennung der Zus. der in den Lsgg. enthaltenen Komplexe ist eine Diskussion zwischen Dawson und Hantzsch und Robertson[4] entstanden.

Mit den komplexen Oxalaten des Ni und des Co haben sich B. D. Steele, St. Deakin und M. Scott[5] beschäftigt. Die Co- und Ni-Oxalate sind in Wasser schwer lsl. und sollen sich auch in überschüssiger Oxalatlsg. nicht lösen. Im Gegensatz zu diesen Angaben steht aber die Anwendung von Doppeloxalaten des Co und Ni mit Alkalioxalaten bei der Elektrolyse. Um diese Widersprüche aufzuklären, wurden die Gleichgewichtsverhältnisse in den Lsgg. dieser

1) Z. physik. Chem. **69**. 110; J. Chem. Soc. **95**. 370.
2) Jahrb. Elch. **13**. 184 (1906).
3) Z. anorg. Chem. **41**. 132 (1904).
4) Berl. Ber. **42**. 720, 2135.
5) Z. physik. Chem. **69**. 123.

Digitized by Google

Salze untersucht. Es ergab sich, daß festes Co- und Ni-Oxalat mit Kaliumoxalat feste Lsgg. zu bilden vermag. Wenn anderseits festes Co- und Ni-Oxalat mit konz. Lsgg. von $K_2C_2O_4$ geschüttelt wird, so tritt Lsg. unter Absch. der Doppelsalze $K_2C_2O_4 \cdot NiC_2O_4$ und $K_2C_2O_4 \cdot CoC_2O_4$ ein. In der Lsg. selbst überwiegt aber ein Doppelsalz anderer Zus., die durch Lsl-versuche ermittelt wurde. Nimmt man an, daß die Komplexbildung dieses Doppelsalzes nach der allgemeinen Gleichung zu $C_2O_4'' + n\,CoC_2O_4 \rightleftarrows Co_n(C_2O_4)_{m+n}$ erfolgt, so lassen sich m und n für versch. Konzz. so bestimmen, daß $K = \frac{[Co_n(C_2O_4)_{m+n}]}{[C_2O_4'']^m \cdot [CoC_2O_4]^n}$ auch wirklich eine Konst. wird. Die Lsl-versuche, die bei 25° und 49° ausgeführt wurden, ergaben die beste Konstanz für K mit $m = 2$ und $n = 3$, so daß dem in Lsg. befindlichen Komplexsalze die Formel $(K_2C_2O_4)_2 \cdot (NiC_2O_4)_3$, bzw. $(K_2C_2O_4)_2(NiC_2O_4)_3$ zukommt.

Ein technisches Problem, die Farbenänderung des hellgelben Bleichromats nach Rot hin, hat K. Jablczynski[1] auf physik.-chem. Wege zu erklären vermocht. Um den Farbenumschlag zu verhüten, bei dem das Chromgelb auch an Glanz verliert, setzt die Technik etwas Bleisulfat hinzu, ohne die Wirkung des $PbSO_4$ bisher erklären zu können. Mehrere Versuche mit anderen Bleisalzen zeigten nun, daß die Schutzwirkung auf den gelösten Anteil des Bleisalzes zurückzuführen ist. Bleiacetat wirkt ebenso wie das Sulfat schützend. Wenn es aber durch Auswaschen entfernt worden ist, schlägt die Farbe des Bleichromates wieder um. Anderseits wirkt Bleiphosphat infolge seiner Unlsl. nicht schützend. Die Änderung der Farbe ist auf die Bildung eines basischen Chromates $Pb(OH)_2 \cdot PbCrO_4$ zurückzuführen, das dunkelrote Farbe besitzt. Dieses basische Chromat kommt durch Hydrolyse des gelösten normalen Chromates zustande, indem die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen in Bleihydroxyd übergehen. Diese Hydrolyse und damit auch die Bildung des roten basischen Chromates kann durch Vermehrung der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen, also durch Zusatz etwas lsl. Bleisalzes zurückgedrängt werden. Bleiphosphat kann also wegen seiner Unlsl. nicht wirken. Entfernt man anderseits das Pb-Salz, wie z. B. das Acetat durch Auswaschen, so muß die Farbenänderung des Chromgelbs, d. h. die Bildung des basischen Salzes eintreten.

Das vielerörterte Problem des Zustandes der Chromsäure und der Chromate und Bichromate in wäss. Lsg. hat auch G. Wyroubow[2]

1) Chem. Ind. **31**. 731.
2) Bull. soc. chim. [4] **5**. 765.

Digitized by Google

beschäftigt. Er hält indessen die physik.-chem. Methoden zur Erkennung des Zustandes dieser Lsgg. für völlig ungeeignet und wendet solche veralteten Methoden an, daß sich ein Eingehen auf sein Versuchsverfahren vollständig erübrigt.

Aus einer Unters. von J. F. Spencer und M. Le Pla[1] sei schon hier hervorgehoben, daß Silberkarbonat in wäss. Lsg. zu 96,6 % hydrolysiert ist. Damit steht im Einklang, daß eine Lsg. von Ag_2CO_3 auf Lackmus und Methylorange alkalisch reagiert.

Die Ansicht, daß die gelösten Salze sich mit einem Teil des Lsg-mittels verbinden, gewinnt immer mehr an Boden, wenngleich die extremsten Anhänger dieser an sich berechtigten Hypothese häufig genug über das Ziel hinausschießen. Der Vertreter der sogenannten „Solvattheorie" der Lsgg., H. C. Jones[2], faßt nun in dankenswerter Weise seine zahlreichen und umfangreichen, vielseitigen Unterss. auf diesem Gebiete zusammen und schildert uns den gegenwärtigen Stand dieser Theorie. H. C. Jones ging von der Arrheniusschen Beobachtung aus, daß die mol. Gefrierpunktserniedrigungskurve der Lsgg. häufig ein Minimum aufweist. Diese Erscheinung wurde dann von Jones mit Ota und Chambers an vielen Salzen weiterverfolgt und folgendermaßen erklärt. Die betreffenden Salze addieren in konz. Lsgg. einen Teil des Lsg-mittels, des Wassers, bilden damit komplexe Verbb., Hydrate, und verringern dadurch die Konz. des Wassers. Dadurch wird die Gefrierpunktserniedrigung stark vergrößert. Bemerkenswert ist, daß das Minimum der mol. Gefrierpunktserniedrigung besonders in Lsgg. hygroskopischer Stoffe, wie HCl, HPO_3, $CaCl_2$, SrJ_2, $ZnCl_2$ usw. auftritt.

Diesem Minimum der mol. Gefrierpunktserniedrigungskurve entspricht kein analoges Verhalten der Leitf. Hingegen beobachtet man ein entsprechendes Minimum in der Siedepunktskurve, nur daß es hier an einer anderen Stelle liegt, und zwar ist es in bezug auf das Gefrierpunktsminimum so verschoben, als wenn die hypothetischen Hydrate in den Lsgg. bei höheren Tempp. mehr zerfallen wären als bei tieferen Tempp.

Zugunsten der Hydrattheorie der Lsgg. spricht auch das Verhalten der Ionen, die ebenfalls zur Hydratisierung neigen, bei versch. Tempp. Die Ionen mit dem größten Hydratisierungsvermögen weisen auch den größten Temp-koeff. der elektrischen Leitf. auf. Denn die Gschw. der Ionen und damit ihre Leitf. ist eine Funktion der Größe

1) Z. anorg. Chem. **65**. 10.
2) Am. Chem. J. **41**. 19.

Digitized by Google

der Ionen, die wiederum von Atomvol. und der Menge des addierten Wassers abhängt. So haben z. B. $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ trotz ihrer kleinen Atomvolumina eine geringe Gschw., weil diese Ionen mit einer umfangreichen Wasserhülle umgeben sind, während anderseits $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ usw. große Gschw. besitzen.

Auch in nichtwäss. Lsg-mitteln bilden sich zwischen gelöstem Stoff und Lsg-mittel Verbb., Solvate, deren Existenz auf ähnliche Weise wie bei den wäss. Lsgg. geführt werden kann. So tritt in gewissen Lsg-mittelgemischen ein Maximum der Leitf. auf, was sich am besten durch die Annahme erklären läßt, daß die Ionen von einer Hülle von Molekeln der Lsg-mittel umgeben sind, deren Größe sich mit der Zus. des Lsg-mittelgemisches ändert.

Die Unters. der Absorptionsspektra der Lsgg. spricht ebenfalls zugunsten der Solvattheorie. Je konz. die Lsgg. sind, desto beweglicher sind die absorbierenden Kerne in ihren Schwingungen, desto breiter müssen auch die Absorptionsbanden werden. Dasselbe muß stattfinden, wenn man einer Lsg. einen dehydratisierenden Stoff zufügt. Ganz entsprechend verhalten sich nichtwäss. Lsgg., denen man steigende Mengen von Wasser zusetzt. In diesem Falle werden die Absorptionsbanden mit fortschreitendem Wasserzusatz immer enger, weil die Wasserhüllen um die absorbierenden Kerne größer werden und die Schwingungen erschweren. Die Farbenänderungen, die z. B. das $CoCl_2$ in wäss. Lsg. beim Verdünnen erleidet, sind auf diese Weise durch Annahme der Bildung von Hydraten zu erklären.

Mit der Farbe der wäss. Lsgg. der Violursäure haben sich Fr. G. Donnan und W. Schneider[1] beschäftigt. Die Farbe dieser Lsgg., die man bisher auf geringe Spuren von Alkali zurückgeführt hatte, ist vielmehr der Violursäure selbst eigentümlich. Es handelt sich hier um ein Gleichgewicht zwischen einer Pseudosäure, der eigentlichen Violursäure und den Ionen, das mit fallenden Tempp. zugunsten der farblosen Pseudosäure verschoben wird.

K. J. P. Orton und W. J. Jones[2] haben den Zustand der Lsgg. untersucht, die sich bei der Einwirkung von Chlor auf Acylanilide herausbilden. Bei dieser Rk. entsteht in umkehrbarer Rk. ein Acylchloramin und Chlorwasserstoff: $Ar \cdot NH \cdot Ar + Cl_2 = Ar \cdot NCl \cdot Ar + HCl$. Die Bestimmung des Gleichgewichtes erfolgte durch Feststellung der Konz. des freien Chlors in der Lsg., indem ein kleines Luftvol. durch die Lsg. gesaugt, die mitgeführte Chlormenge titrimetrisch bestimmt

1) J. Chem. Soc. **95**. 956.
2) Ib. **95**. 1456.

Digitized by Google

und mit der unter gleichen Umständen erhaltenen Chlormenge verglichen wurde, die aus einer Auflsg. von bekanntem Chlorgehalte im selben Lsg-mittel erhalten wurde. Als Lsg-mittel wurde Essigsäure verwendet. Für die Absorption von Chlor durch Essigsäurelsgg. gilt das Henrysche Gesetz, wenn die CH_3COOH-Konz. mehr als 50 % beträgt. Ein Wassergehalt verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der rechten Seite. Bei 99,5 % CH_3COOH ist freier Chlorwasserstoff kaum nachzuweisen, bei 50 % Wasser ist die Rk. schon fast vollständig. Die Vff. nehmen an, daß der Wassergehalt auch die Natur des Gleichgewichtes zu verändern vermag. In 90 proz. Essigsäure hat man nämlich eine gute Konstanz von $K = [\text{Chloramin}] \cdot [HCl] : [Cl_2] \cdot [\text{Anilid}]$, in 75 proz. Essigsäure aber nicht mehr. In 65 proz. Essigsäure wiederum gibt die Konst. $K' = [\text{Chloramin}] \cdot [HCl]^2 : [Cl_2] \cdot [\text{Anilid}]$ gute Konstanz.

Ändert man die Acylgruppen, so variieren auch die Gleichgewichtskonst.

	$K_{15°}$	$K'_{15°}$
2,4-Dichloracetanilid	0,17	4,117
2,4-Dichlorformanilid	0,21	—
2,4-Dichlorbenzanilid	0,028	1,06
p-Nitroacetanilid	0,015	0,093
s-Tribromacetanilid	0,39	—

Temp-erhöhung verschiebt die Gleichgewichte zugunsten der linken Seite der Gleichung.

Über eine Unters. von H. W. Foote und N. A. Martin[1] über den mol. Zustand von Salzen, die in einem geschmolzenen Salze aufgelöst sind, wird im Kapitel Leitf. eingehender berichtet werden.

Die Diskussion zwischen Hantzsch und Oddo-Scandola über den Zustand der Stoffe in absoluter Schwefelsäure[2] ist noch nicht erloschen. G. Oddo und E. Scandola bringen eine zweite Mitteilung[3] mit reichlichem Versuchsmaterial. Sie wiederholen die Mol-gewichsbestimmungen von org. Basen, anorg. Salzen und Wasser durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der reinen absoluten Schwefelsäure und finden, daß absolute Schwefelsäure alle sauren Sulfate derjenigen org. Basen, die sich darin lösen, und auch die des Ammoniaks, Natriums und Kaliums zur Hälfte diss. Auch die sauren Sulfate anderer stickstoffhaltiger org. Basen, die bei Ggw. von Wasser

1) Am. Chem. J. **41**. 451.
2) Jahrb. Elch. **15**. 186 (1908).
3) Z. physik. Chem. **66**. 138.

Digitized by Google

keine Salze bilden, wie z. B. die Säureamide, besitzen den gleichen Diss-grad 0,5. Beim Wasser aber erhält man bis zu einer Konz. von 4 % ein Mol-gewicht, das ungefähr $^7/_{12}$ des theoretischen ist.

In seiner Erwiderung hierauf erklärt A. Hantzsch[1] die Versuche Oddos und Scandolas für falsch.

Zum Schluß seien mehrere Abhandlungen von H. E. Armstrong über die Natur der chem. Umsetzung und über die Vorgänge in Lsgg. erwähnt.[2] Armstrong hat sich durch seine Bekämpfung der „Ionomanie" schon früher als Gegner der elektrolytischen Diss-theorie zu erkennen gegeben[3] und sucht seinen Standpunkt nun auch theoretisch und experimentell zu festigen. Wenn die elektrolytische Diss. die Grundlage und Ursache der elektrolytischen Leitf. und der hydrolytischen Aktivität wäre, müßten diese beiden Eigenschaften parallel laufen, was sie aber z. B. bei der Salz- und Salpetersäure durchaus nicht tun. Die chem. Vorgänge sind in erster Linie Assoziationsvorgänge, die durch die Katalysatoren nicht nur beschleunigt, sondern überhaupt erst hervorgerufen werden. Armstrong glaubt, daß die Wirkung der Enzyme mit der Wirkung von H-Ionen nicht verglichen werden kann und so der Diss-theorie widerspricht. Auch bei der Enzymwirkung tritt eine Assoziation ein, wobei das Enzym als wasserübertragendes Mittel dient. Ganz analog lagern sich auch z. B. die invertierenden Säuren an das Rohrzuckermolekül an und übertragen dann das zur Hydrolyse erforderliche Wasser.

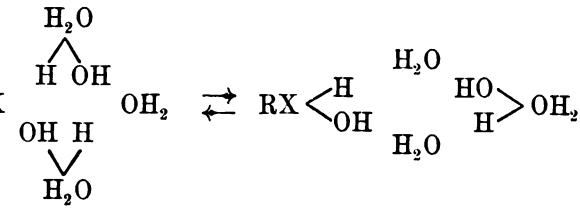
Es hat doch den Anschein, als wenn Armstrong die vielen gewichtigen Argumente, die zugunsten der elektrolytischen Disstheorie sprechen, unterschätzt und mit einer gewissen Voreingenommenheit an das Problem herantritt.

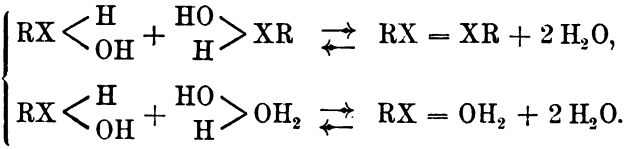
In einer sich anschließenden Abhandlung[4] weist Armstrong auf die Rolle des Lsg-mittels, im besonderen des Wassers, hin. Wasser hat ein ausgeprägtes Assoziationsvermögen. Die einfachen Hydronmoleküle H_2O bilden eine Reihe Komplexe: Dihydron $H_2O = OH_2$, Trihydron $(H_2O)_3$, Tetrahydron $(H_2O)_4$ usw., aber auch $H_2O{<}^{H}_{OH}$, das Hydronol. Ganz analoge Komplexe sollen sich auch bei Lsgg. bilden. So sind in der Salzsäure enthalten: $HCl = OH_2$ und $HCl{<}^{H}_{OH}$, bzw. Polymere dieser Typen, und außerdem die dem Hydronol entsprechende Verb. $H_2O{<}^{H}_{Cl}$.

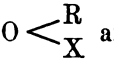
1) Z. physik. Chem. **68**. 204. 2) Chem. N. **99**. 28.
3) Jahrb. Elch. **14**. 139, 140 (1907). 4) Chem. N. **99**. 37.

Digitized by Google

An einer anderen Stelle[1] wird diese Anschauung dann weiter ausgeführt. Für einen Nichtelektrolyten RX verläuft der Lsg-vorgang in zwei Phasen:

I. 

II. 

Wenn der gelöste Stoff ein Elektrolyt ist, so beteiligt sich nicht nur der Elektrolyt, sondern auch das Lsg-mittel am Stromtransport usw. und man muß dann das Vorhandensein von gespaltenen Molekeln  annehmen. Mit Hilfe dieser Hypothesen, die eine reichliche Menge unbewiesener Annahmen enthalten, will Armstrong u. a. auch die Vol-änderung bei der Neutralisation, das Auftreten versch. Hydrate aus Lsgg. und andere Erscheinungen erklären.

Die Annahme der Existenz von Hydraten in Lsgg., sei es von Ionenhydraten oder von Hydraten nichtdiss. Molekeln, oder allgemeiner von Solvaten, gewinnt mehr und mehr Boden und ist ja auch recht wahrscheinlich. Zwingende Beweise sind allerdings bisher nicht erbracht. Denn auch die Überführungsversuche überzeugen noch nicht vollends. In der von Armstrong gewählten Form dürfte die Hydrattheorie aber wohl wenig Anhänger finden.

Brechungsvermögen. — Gegen die von Heß[2] behauptete Proportionalität zwischen der Vol-kontraktion eines Fl-gemisches und der Kontraktion des Refraktionsvermögens machen A. Doroszewsky und Z. Dworzantschyk[3] Einwände, da ihnen das Heßsche Beweismaterial nicht genügt. Sie berechnen die Kontraktion von Wasser-Alkoholmischungen und können so die Heßsche Beziehung gut bestätigen.

---

1) Proc. R. Soc. **81**. A, 80, 95, 102.
2) Jahrb. Elch. **15**. 190 (1908).
3) Z. physik. Chem. **68**. 43; J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 849.

Digitized by Google

Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temp. hat K. G. Falk[1] untersucht, und zwar wurden in erster Linie solche Stoffe herangezogen, die zweifellos nicht tautomer sind, um aus den Ergebnissen später Schlüsse auf das Verhalten der schon von Brühl und von Perkin untersuchten tautomeren Verbb. ziehen zu können. Falk beschränkt sich auf die Veränderungen, welche die Na- und die drei H-Linien zwischen 50 und 60° Temp-unterschied erleiden. Es ergab sich, daß die Temp-Brechungsindizeskurven für alle vier Linien ziemlich flach, aber geradlinig verlaufen. Dasselbe findet bei den Dichtekurven statt, die ebenfalls festgelegt wurden. Von dem umfangreichen experimentellen Material sind in folgender Tabelle nur die für die Linien C, D, F und G' beobachteten Brechungsindizes und Dichten für die äußersten Tempp. wiedergegeben.

	Temp.	n_C	n_D	n_F	n_G
Diisoamyl	22,5°	1,40536	1,40738	1,41254	1,41687
„	70,3°	1,38410	1,38598	1,39089	1,39518
Dimethylanilin . .	18,4°	1,55250	1,55914	1,57710	1,59422
„ . .	73,4°	1,52511	1,53156	1,54842	1,56447
n-Heptylalkohol . .	22,4°	1,42116	1,42326	1,42843	1,43281
„ . .	71,5°	1,40235	1,40422	1,40937	1,41397
Benzylalkohol . . .	21,5°	1,53500	1,53987	1,55228	1,56298
„ . . .	67,6°	1,51594	1,52064	1,53266	1,54328
n-Buttersäure . .	20,3°	1,39582	1,39777	1,40271	1,40685
„ . .	72,1°	1,37497	1,37670	1,38142	1,38555
Acetylaceton . . .	25,6°	1,44191	1,44649	1,45880	1,47028
„ . . .	73,6°	1,41622	1,42047	1,43092	1,44168

Für Diisoamyl ist $D_{4^0}^{23,3^0} = 0{,}7213$, $D_{4^0}^{70,1^0} = 0{,}6852$.

Für Dimethylanilin ist $D_{4^0}^{21,3^0} = 0{,}9551$, $D_{4^0}^{53,4^0} = 0{,}9289$.

Für n-Heptylalkohol ist $D_{4^0}^{25,5^0} = 0{,}8182$, $D_{4^0}^{68,4^0} = 0{,}7875$.

Für Benzylalkohol ist $D_{4^0}^{22,4^0} = 1{,}0459$, $D_{4^0}^{51,5^0} = 1{,}0226$.

Für n-Buttersäure ist $D_{4^0}^{24,7^0} = 0{,}9534$, $D_{4^0}^{67,4^0} = 0{,}9113$.

Für Acetylaceton ist $D_{4^0}^{23,7^0} = 0{,}9729$, $D_{4^0}^{72,0^0} = 0{,}9261$.

Der Verlauf der Kurven wird von Falk durch Gleichungen dargestellt, die z. B. die Form

$$\frac{n_c}{1{,}41537} + \frac{t}{3187{,}175} = 1, \quad \frac{D}{0{,}7392} + \frac{t}{960} = 1$$

haben.

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 86.

Digitized by Google

Falk bestimmt schließlich auch noch die Veränderungen des Brechungsindex und der Dichte pro Grad, sowie die Dispersion bei den äußersten Versuchstempp. Eine Prüfung des Brechungsvermögens der untersuchten Stoffe für die Linien C und G' an, der Hand der Formeln $\frac{n^2-1}{d}$, $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ zeigte, daß das Brechungsvermögen mit der Temp. steigt oder fällt, und zwar gleichmäßig.

Die Änderungen, die das Brechungsvermögen des frisch destillierten Acetessigesters beim Stehen aufweist, sind darauf zurückzuführen, daß die Keto- und Enolformen des Acetessigesters erst allmählich ihr Gleichgewicht erreichen. Bei gewöhnlicher Temp. sind von beiden Formen im Gleichgewichte ungefähr gleiche Mengen vorhanden, während bei höherer Temp. die Ketoform überwiegt.

In einer zweiten Abhandlung[1] untersucht Falk in derselben Weise noch Isobutylacetat, n-Buttersäureäthylester, Isoamylacetat, Methylhexylketon, Nitrobenzol, Monomethylanilin, Benzylcyanid und Benzaldehyd. Die Ergebnisse dieser Unters. schließen sich den oben wiedergegebenen vollständig an und führen zu dem Schlusse, daß das Brechungsvermögen auf den Zustand tautomerer Stoffe höchstens einen qualitativen Schluß zuläßt.

Bei ihren Unterss. über die Eigenschaften der Wasser-Alkoholgemische[2] haben A. Doroszewski und S. Dworzanczyk[3] auch die Brechungsexponenten der Wasser-Methylalkoholmischungen bestimmt, und zwar mittels des Zeißschen Eintauchrefraktometers.

% CH_3OH	$n_D^{15°}$	$n_D^{17,5°}$	% CH_3OH	$n_D^{15°}$	$n_D^{17,5°}$
100	1,33057	1,32957	40,00	1,34308	1,34248
95,00	1,33309	1,33212	35,02	1,34235	1,34180
90,01	1,33545	1,33450	30,02	1,34138	1,34091
85,01	1,33749	1,33657	24,98	1,34022	1,33980
80,00	1,33925	1,33835	20,00	1,33879	1,33844
75,01	1,34067	1,33980	15,01	1,33730	1,33702
69.99	1,34179	1,34094	12,00	1,33644	1,33616
64,99	1,34272	1.34192	10,04	1,33584	1,33559
60,03	1,34327	1,34250	7,04	1,33504	1,33480
54,99	1,34365	1,34290	5,00	1,33453	1,33429
49,98	1,34378	1,34308	2,00	1,33384	1,33362
45,03	1,34359	1,34294	0,00	1,33339	1,33320

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 806.
2) Jahrb. Elch. **16**. 89 u. 131 (1909).
3) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 951.

Digitized by Google

Von den drei am häufigsten benutzten Formeln für das spez. Brechungsvermögen weist die Gladstonesche Formel $\frac{n-1}{d}$ die beste Konstanz auf. Aus ihrem Zahlenmaterial berechnen die Vff. die Konstt. q der Heßschen Beziehung[1] zwischen Vol-kontraktion C und der Änderung des Brechungsvermögens $\frac{R-R_v}{R} = C \cdot q$ für die drei Ausdrücke $R = n-1$, $\frac{n^2-1}{n^2-2}$ und n^2-1. Diese Konst. q ist für diese drei Fälle tatsächlich eine Konst., was aus den Messungen von Heß nicht ganz einwandfrei hervorging. Es ist $q_1 = 0{,}982$, $q_2 = 0{,}895$ und $q_3 = 1{,}126$.

Die Molekularrefraktion mehrerer org. Schwefelverbb. haben H. Th. Clarke und S. Smiles[2] gemessen und aus den Atomrefraktionen berechnet. Dabei ergab sich, daß einer gewissen chem. Inaktivität gewisser Schwefelverbb. auch ein anomales mol. Brechungsvermögen entspricht, während das beobachtete und berechnete Brechungsvermögen bei den Schwefelverbb. zusammenfällt, die sich chem. normal verhalten. Das Diäthoxythioxan z. B., dessen Schwefelatom eine auffallende chem. Inaktivität besitzt, hat die Mol-refraktion M_α in CCl_4 = 49,95 und eine Dichte von $D^{18^\circ} = 1{,}6014$, in Methylal $CH_2(OCH_3)_2$ $M_\alpha = 49{,}94$, $D^{18} = 0{,}86315$. Im Anschluß an die früher entw. Anschauungen von Brühl[3] suchen die Vff. das anomale chem. Verhalten und die Exaltationen des Brechungsvermögens durch die Art der Bindung im Molekül, durch das Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen zu erklären.

Im Widerspruch mit den Annahmen Brühls hatten Zelinsky und Gorsky[4] aus einer org. Unters. über das $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol den Schluß gezogen, daß „die Cyclohexadiëne ungeachtet der in ihnen befindlichen konjugierten Doppelbindungen keine optische Exaltation bemerken lassen.“ Wie nun C. Harries und H. v. Splawa-Neyman[5] zeigen können, ist ein Hinweis Brühls[6] berechtigt gewesen, daß man es hier wohl nicht mit einheitlichen, reinen Stoffen zu tun gehabt habe.

Die Mol-refraktion einer Reihe org. Verbb. mit Doppelbindungen hat J. Smedley untersucht. Sie beschäftigt sich zuerst[7] mit dem

1) Jahrb. Elch. **15**. 190 (1908).
2) J. Chem. Soc. **95**. 992.
3) Jahrb. Elch. **14**. 164 (1907).
4) Berl. Ber. **41**. 2479 (1908).
5) Ib. **42**. 693. 6) Ib. **41**. 3712 (1908).
7) Proc. Chem. Soc. **23**. 295; J. Chem. Soc. **93**. 372 (1908).

Digitized by Google

Diphenylhexatriën und verwandten Kohlenwasserstoffen. Für das Diphenylbutadiën in Chloroformlsg. ergab sich die Mol-refraktion $M_\alpha = 82{,}9$, für das Diphenylhexatriën $M_\alpha = 100{,}9$. Die sich hieraus ergebenden Inkremente für $-C_2H_2-$ und $-C_6H_5$ besitzen andere Werte, als die aus anderen Angaben der Literatur berechneten. Es ergibt sich aber eine gewisse Regelmäßigkeit insofern, als mit steigender Zahl der bereits vorhandenen Äthylen- und Phenylgruppen das Inkrement ebenfalls zunimmt. Es ist jedoch zu beachten, daß die neu eintretenden Gruppen die Refraktion der schon vorhandenen zu beeinflussen vermag. Dieser Beeinflussung sucht Vf. Rechnung zu tragen, indem er die Mol-refraktion einer Verb. aus der Summe zweier Inkremente berechnet, vermehrt um die Mol-refraktion von H_2, und indem er dann die Summe mit dem Quotienten aus der gefundenen und der berechneten Mol-refraktion multipliziert. Für Diphenylhexatriën z. B. war experimentell $M_\alpha = 100{,}9$ gefunden. Es berechnet sich: $M_\alpha - M_\alpha$ (Hexatriën) $= 48{,}9$, $M_\alpha - M_\alpha$ (Diphenyl) $= 70{,}3$, $M_\alpha(H_2) = 2{,}10$, in Summa also 121,3. Hieraus berechnet sich dann für jedes $-C_2H_2-$ also $\frac{100{,}9}{121{,}3} \cdot \frac{48{,}9}{3} = 13{,}55$, für jedes Phenyl $\frac{100{,}9}{121{,}3} \cdot \frac{70{,}3}{2} = 29{,}23$.

Auf diese Weise berechnet sich das Inkrement der Mol-refraktion für die Ersetzung von Wasserstoff durch den Phenylrest, wenn dasselbe verbunden war mit:

H, also $H \cdot H \rightarrow C_6H_5 \cdot H$, zu 23,88,
Alkyl, also z. B. $CH_3 \cdot H \rightarrow CH_3 \cdot C_6H_5$, zu 24,40,
$-CH:CH_2$, also z. B. $CH_2:CH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH:CH_2$, zu 24,31,
$-C_6H_5$, also z. B. $C_6H_5 \cdot H \rightarrow C_6H_5 \cdot C_6H_5$, zu 24,94,
$-HC:CH \cdot C_6H_5$, also z. B. $H_2C:CH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, zu 25,48,
$-HC:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, zu 29,23.

In analoger Weise berechnet sich für die Einführung von $-CH:CH-$ zwischen

2 H, z. B. $H \cdot H \rightarrow H \cdot CH:CH \cdot H$, zu 8,67,
$2 - CH:CH-$ zu 9,50,
H und C_6H_5 zu 9,64,
$2\,C_6H_5$ zu 12,72,
$2\,C_6H_5$, wenn 3 $-CH:CH-$ vorhanden sind, zu 13,55.

Da hiernach ungesättigte Gruppen einen starken Einfluß aufeinander ausüben, sollte das Benzol eine besonders starke Exaltation aufweisen. Da dies nun nicht zutrifft, hat J. Brühl den Begriff des

Digitized by Google

„neutral konjugierten Zustandes“ eingeführt. Hiermit steht aber im Widerspruch, daß bei sukzessivem Eintritt von ungesättigten Gruppen die Zunahme der Refraktionswerte schrittweise erfolgt. Der Übergang des „neutralen“ in den aktiven konjugierten Zustand muß aber wohl plötzlich erfolgen. Für das Benzol nimmt man daher wohl besser besondere Bindungsverhältnisse an, die durch die zentrische Formel am besten wiedergegeben werden.

J. Smedley hat diese Unterss. weitergeführt[1] und auf die aromatischen α- und γ-Diketone ausgedehnt. Experimentell bestimmt wurden hierbei folgende Mol-refraktionen und Dichten.

Substanz	M_α	$M_\beta - M_\alpha$	D
Benzoylformaldehyd . .	36,99	1,67	—
Phenylmethyldiketon . .	40,86	1,30	1,10065
Dibenzoyläthylen, gelb .	73,96	4,04	—
Dibenzoyläthylen, weiß .	71,84	3,76	—
cis-α, β-Dibenzoylstyrol	99,57	6,00	—
cis-β-Dibenzoylstilben .	122,76	—	—
trans-Dibenzoylstilben .	123,71	—	—

In der Reihe Diacetyl, Phenylmethyldiketon, Benzyl steigt der Wert der Mol-refraktion M_α für die -CO-Gruppe, aus der Differenz gegen die Mol-refraktionen der einfachen Ketone berechnet, von 4,75 über 5,32 bis auf 7,28. Smedley nimmt nach dem Vorgange von Baly und Stewart an, daß die α-Diketone zwischen der Diketo- und einer Peroxydform tautomer hin und her schwingen: $X \cdot C(=O) \cdot C(=O) \cdot Y \rightleftarrows X \cdot \overline{CO = CO} \cdot Y$. Mit dieser Annahme stimmen auch die berechneten Werte der Mol-refraktionen angenähert überein.

Die ungesättigten γ-Diketone, die in cis- und in trans-Form möglich sind, treten in einer gelben Modifikation mit niedrigem Schmelzpunkt und größerer Lsl. und in einer weißen Modifikation auf. Nach ihrer Mol-refraktion entsprechen die farblosen Formen der trans-Konfiguration, während die gelbe Modifikation die cis-Form ist.

Die Brühlschen Regeln über den Einfluß mehrfacher konjugierter Bindungen auf die Mol-refraktion sind von G. Abati und E. Vergari[2] an einer Reihe von Phtalsäureanhydriden geprüft worden, ohne daß aber die erwarteten Ergebnisse eintrafen. Es seien daher nur die experimentell bestimmten Brechungsindizes, die Dichten und die Schmelzpunkte hier wiedergegeben:

1) J. Chem. Soc. **95**. 218.
2) Gaz. chim. **39**. II, 142.

Digitized by Google

Substanz	D	Schmelzpunkt	n_α	n_D	n_β	n_γ
Phtalanhydrid . . .	$D_4^{26,7^\circ} = 0{,}7955$	128°	1,36124	1,36315	1,36738	1,37117
Dihydrophtalsäure-anhydrid-$\Delta^{1,4}$ . .	$D_4^{26,6} = 0{,}7999$	133°	1,36271	1,36455	1,36893	1,37275
„ -$\Delta^{2,6}$ . .	$D_4^{26,5} = 0{,}816$	82°	1,36810	1,37011	1,37484	1,37868
„ -$\Delta^{2,5}$ . .	$D_4^{26,2} = 0{,}8084$	73°	1,36487	1,36673	1,37105	1,37506
„ -$\Delta^{3,6}$ cis .	$D_4^{26,6} = 0{,}81946$	99—100°	1,36831	1,37036	1,37473	1,37869
„ -$\Delta^{3,5}$ trans	$D_4^{26,4} = 0{,}8084$	210°	1,36524	1,36712	1,37152	1,37528
Tetrahydrophtalsäure-anhydrid-Δ^1 . .	$D_4^{28,1} = 0{,}8365$	74°	1,37455	1,37644	1,38139	1,38551
„ -Δ^2 . .	$D_4^{28,2} = 0{,}8191$	77—78°	1,36816	1,37038	1,37477	1,37882
„ -Δ^3 . .	$D_4^{28,0} = 0{,}84194$	70—71°	1,37744	1,37958	1,38442	1,38849
„ -Δ^3 . .	$D_4^{26,8} = 0{,}8095$	70—71°	1,36588	1,36786	1,37232	1,37607
„ -Δ^4 cis .	$D_4^{27,9} = 0{,}83738$	58—59°	1,37135	1,37310	1,37754	1,38153
„ -Δ^4 trans	$D_4^{26,8} = 0{,}81182$	130°	1,36678	1,36866	1,37337	1,37751
Hexahydrophtal-säureanhydrid-cis .	$D_4^{27,0} = 0{,}83601$	32°	1,37176	1,37380	1,37814	1,38179
„ -trans	$D_4^{28,0} = 0{,}80716$	140°	1,36395	1,36573	1,37015	1,37362
Citraconanhydrid . .	$D_4^{27,6} = 0{,}8336$	7,8°	1,36862	1,37061	1,37522	1,37937
„ ohne Lsg-mittel	$D_4^{15,4} = 1{,}25003$	—	1,47002	1,47390	1,48397	1,49282
Itaconanhydrid . .	$D_4^{27,2} = 0{,}82495$	64—65°	1,36711	1,36902	1,37350	1,37746

Die Mol-refraktion von Estern und Nitrosoderivaten der Iminosäuren hat G. Stadnikow[1] untersucht. Es ergibt sich aus dem Versuchsmaterial, daß die Atomrefraktion des Stickstoffes ebenso wie die des Kohlenstoffes sowohl von der Art der Bindung, als auch von den umgebenden Gruppen abhängig ist (siehe S. 138).

J. F. Eijkman[2] hat sich ebenfalls mit dem Brechungsvermögen org. Stoffe beschäftigt (siehe S. 139).

Neben n_α wurden für diese Verbb. auch noch die Brechungsindizes für den β- und γ-Strahl bestimmt. Außerdem wurden die Mol-refraktionen nach den drei versch. Formeln berechnet.

An Stelle des Moldawits wird gegenwärtig sehr häufig künstliches grünes Glas verwendet. A. Schwantke[3] zeigt nun, daß die

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 909.
2) Chem. Weekblad **6**. 699.
3) Centralblatt f. Miner. u. Geol. **1909**. 26.

Digitized by Google

Substanz	Dichte	n_D
Iminodiessigsäuremethylester	$D_{4^0}^{13^0} = 1{,}1732$	$n^{13^0} = 1{,}4415$
Iminodiessigsäureäthylester	$D_4^{18{,}5} = 1{,}0819$	$n^{18{,}5} = 1{,}4365$
Iminodiessigsäurebutylester	$D_4^{18} = 1{,}0086$	$n^{18} = 1{,}4405$
δ-Methyliminodiessigsäuremethylester	$D_4^{12{,}5} = 1{,}1160$	$n^{19{,}5} = 1{,}4369$
δ-Methyliminodiessigsäureäthylester	$D_4^{20} = 1{,}0467$	$n^{21} = 1{,}4320$
δ-Äthyliminodiessigsäureäthylester	$D_4^{20} = 1{,}0353$	$n^{20} = 1{,}4360$
δ-Isobutyliminodiessigsäureäthylester	$D_4^{20} = 0.9997$	$n^{20} = 1{,}4362$
α-Propio-β-iminodibuttersäureäthylester . . .	$D_4^{19} = 1{,}0072$	$n^{18} = 1{,}4326$
δ-Dimethyl-β-iminodipropionsäureäthylester . .	$D_4^{18} = 1{,}0028$	$n^{20} = 1{,}4380$
δ-Phenyliminodiessigsäuremethylester	$D_4^{16} = 1{,}1705$	$n^{18} = 1{,}5111$
δ-Phenyliminodiessigsäureäthylester	$D_4^{20} = 1{,}1059$	$n^{20} = 1{,}4976$
Sym. δ-Methyl-δ-phenyliminodiessigsäureäthylester	$D_4^{16} = 1{,}0811$	$n^{19} = 1{,}4899$
Nitrosoiminodiessigsäureäthylester	$D_4^{20} = 1{,}1684$	$n^{20} = 1{,}4527$
Nitroso-δ-methyliminodiessigsäuremethylester . .	$D_4^{15} = 1{,}2293$	$n^{19} = 1{,}4598$
Nitroso-δ-methyliminodiessigsäureäthylester . .	$D_4^{20} = 1{,}1409$	$n^{21} = 1{,}4513$
Nitroso-δ-äthyliminodiessigsäureäthylester . . .	$D_4^{22} = 1{,}1169$	$n^{22} = 1{,}4516$
Nitroso-δ-isobutyliminodiessigsäureäthylester . .	$D_4^{19} = 1{,}0807$	$n^{19{,}5} = 1{,}4520$
Nitroso-α-propioimino-β-buttersäureäthylester .	$D_4^{19} = 1{,}1135$	$n^{21} = 1{,}4563$
Nitrilotriessigsäuremethylester	$D_4^{16{,}5} = 1{,}2130$	$n^{20} = 1{,}4500$
Nitrilotriessigsäureäthylester	$D_4^{16{,}5} = 1{,}118$	$n^{19{,}5} = 1{,}4440$

Brechungskoefff. des Moldawits erheblich niedriger als die des grünen Glases sind.

St. Loria[1] hat die Dispersion des Lichtes in einigen Kohlenwasserstoffen gemessen. Für Methan erhält er folgende Brechungsexponenten bei Zimmertemp. für fünf versch. Wellenlängen λ:

$\lambda \cdot 10^{-5}$ cm	6.585	6,375	5,935	5,718	5.290
n_{760} . . .	1,0004404	1.0004411	1,0004435	1,0004454	1,0004478.

1) Ann. Phys. [4] **29**. 605; Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1908**. 1059; **1909**. 195.

Digitized by Google

Substanz	Dichte	n_D
Δ_2-Cyclohexenmalonsäurediäthylester . .	$D^{16,9^0} = 1{,}0527$	$n_\alpha^{16,9^0} = 1{,}46152$
Δ_2-Cyclohexenessigsäure	$D^{16,6} = 1{,}0515$	$n_\alpha^{16,6} = 1{,}47948$
Cyclohexylmalonsäurediäthylester . . .	$D^{19,2} = 1{,}0281$	$n_\alpha^{19,2} = 1{,}44967$
Cyclohexylessigsäure	$D^{78,6} = 0{,}9671$	$n_\alpha^{78,6} = 1.43839$
Δ_2-Cyclopentenmalonsäurediäthylester . .	$D^{20,8} = 1{,}048$	$n_\alpha^{20,3} = 1{,}45102$
Δ_2-Cyclopentenessigsäure	$D^{22,8} = 1{,}0467$	$n_\alpha^{22,8} = 1{,}46442$
Cyclopentylessigsäure	$D^{18} = 1{,}0216$	$n_\alpha^{18} = 1{,}45234$
Äthantetrakarbonsäureester	$D^{79,5} = 1{,}0643$	$n_\alpha^{79,5} = 1{,}41058$
Cyclohexan	$D^{15,9} = 0{,}7824$	$n_\alpha^{15,9} = 1{,}42645$
Cyclohexen	$D^{16,5} = 0{,}8138$	$n_\alpha^{16,5} = 1{,}4461$
Bromcyclohexan	$D^{20,1} = 1{,}3332$	$n_\alpha^{20,1} = 1{,}49289$
1,2-Dibromcyclohexan	$D^{22,25} = 1{,}7601$	$n_\alpha^{22,25} = 1{,}54428$
Cyclohexylkarbonsäure	$D^{80,8} = 0{,}9866$	$n_\alpha^{80,8} = 1{,}43572$
Heptylsäure	$D^{14,1} = 0{,}9216$	$n_\alpha^{14,1} = 1{,}42363$
Malonsäureester	$D^{16,4} = 1{,}0587$	$n_\alpha^{16,4} = 1{,}41409$

Setzt man diese Werte in die Cauchysche Dispersionsformel $n - 1 = a\left(1 + \frac{b}{\lambda^2}\right)$ ein, so ergibt sich die Konst. a zu 0,00042607 und b zu $1{,}441 \cdot 10^{-10}$.

Für Acetylen waren die entsprechenden Werte:

$\lambda \cdot 10^{-5}$ cm	6,708	6,375	5,896	5,769	5,461
n_{760} . . .	1,0005604	1,0005627	1,0005651	1,0005663	1,0005698.

$a = 0{,}00054242$, $b = 1{,}453 \cdot 10^{-10}$.

Setzt man λ und n in die Natansonsche Formel

$$\frac{3(n_1 - n)\lambda_1^2 \cdot \lambda^2}{2(n-1)(n_1-1)(\lambda_1^2 \cdot \lambda^2)} = \Delta$$

ein, so wird Δ für Methan gleich 4,48 und für Acetylen gleich 4,05. Das Produkt aus Δ und der Summe der Valenzen v ist erheblich größer als beim H_2, O_2 und CO_2, wo $\Delta \cdot v = 16$ ist. Es ist nämlich $\Delta \cdot v$ beim Methan gleich 35,84 und beim Acetylen 40,50. Bemerkenswert ist, daß die Zahl der Dispersionselektronen im Acetylen gleich der im Methan gesetzt werden muß.

Digitized by Google

Für Äthylen wurden folgende Werte erhalten:

$\lambda \cdot 10^{-5}$ cm	6,677	6,185	5,896	5,790	5,461	5,230
n_{760} . . .	1,0006516	1,0006531	1,0006571	1,0006588	1,0006614	1,0006620.

$a = 0{,}0006303$, $b = 1{,}477 \cdot 10^{-10}$, $A = 3{,}10$, $A \cdot v = 37{,}20$.

Für Äthan ergab sich:

$\lambda \cdot 10^{-5}$ cm	6,677	6,185	5,896	5,790	5,461	5,230
n_{760} . . .	1,0007478	1,0007509	1,0007528	1,0007542	1,0007566	1,0007568.

$a = 0.0007365$, $b = 9{,}308 \cdot 10^{-11}$, $A = 2{,}03$, $A \cdot v = 28{,}42$.

Loria schließt hier noch einige Betrachtungen über die Beziehungen zwischen den Valenz- und Dispersionselektronen an.

Über den Mechanismus der Absorptionsspektren von Lsgg. hat R. A. Houston[1] eine Theorie entw. Unter der Annahme, daß die Absorption durch schwingende Elektronen in einem homogenen Körper bewirkt wird, leitet er die Formel $p \cdot \frac{e}{m} = 1{,}300 \frac{\nu \cdot x (\lambda_1 - \lambda_0)}{c \quad \lambda_0^3}$ ab, wo p die Zahl der Elektrizitätsträger im Molekül der färbenden Substanz, m die Masse jedes einzelnen derselben und e die Ladung, c die Konz. der Lsg. in g-Molekülen pro Liter, ν der Brechungsindex, x der Maximalwert des Absorptionsindexes und λ_1 und λ_0 Wellenlängen im Vakuum sind. Diese Formel wird auf eine Reihe von Triphenylmethanfarbstoffen angewendet, wobei sich ergibt, daß diese Farbstoffe in Wasser, Alkohol und Chloroform für das Verhältnis $\frac{e}{m}$ einen Wert ergeben, der für die freien Elektronen charakteristisch ist, nämlich $1{,}8 \cdot 10^7$. In Benzol und Äther erhält man niedrigere Werte, so daß man hier größere schwingende Massen annehmen muß. Vf. vermutet, daß es sich hier um kolloidale Lsgg. handelt. Die Werte der anorg. Salze lassen auf das Vorhandensein von Ionen schließen. Nur $KMnO_4$ liefert einen ungewöhnlich großen Wert.

Über die Beziehungen zwischen Absorption im kurzwelligen Spektralgebiet und Konstitution bei einigen Chrom- und Eisensalzlsgg. haben A. Byk und H. Jaffé[2] gearbeitet. Sie finden, daß die violetten, ionisierten Chromisalzlsgg. dieselbe Absorption aufweisen wie die normalen Chromsalze. Hingegen ist die Absorption der grünen komplexen Chromisalzlsgg. individuell. Ersatz des pos. Elektrons durch wägbare Radikale wirkt stets bathochrom, auch bei stufenweiser Substitution, wie das violette, grüne und rote Chromi-

1) Proc. R. Soc. 82. A, 606.
2) Z. physik. Chem. 68. 323.

Digitized by Google

chlorid zeigt. Der Einfluß der Säure auf die Absorption beim Chlorid und Sulfat läßt sich von diesem Gesichtspunkte aus erklären. Auch bei den Ferrisalzen verstärkt die Komplexbildung die Absorption gegenüber dem Ferriion. $FeCl_3$ absorbiert stärker als FeF_3, entsprechend dem höheren Atomgewicht des Chlors. Ferrosalze zeigen bei wachsender Verd. die Absorption des $Fe^{\cdot\cdot}$-Ions. Diese ist entsprechend dem Atomgewicht schwächer als die des $Cu^{\cdot\cdot}$-Ions. Nichtionisierte Chloride absorbieren stärker als die entsprechenden Sulfate, und zwar bei den Chromi-, Ferri-, Cupri- und Ferrosalzen.

Eine Reihe umfangreicher Unterss. über die Absorptionsspektra von Salzlsgg. rührt von H. C. Jones und seinen Mitarbeitern her. Diese bemerkenswerten Arbeiten sind mit großen Hilfsmitteln in recht sorgfältiger Weise ausgeführt worden. Das darin enthaltene gewaltige Versuchsmaterial läßt sich hier leider nur andeutungsweise wiedergeben und ist in den Carnegie Institution Publications Nr. 60 und Nr. 110 enthalten. Jones[1] macht die einleuchtende Annahme, daß die absorbierte Lichtmenge proportional der Anzahl der absorbierenden Partikeln in der Lsg. ist. Diese „Absorbers" bestehen aus lichtabsorbierenden, schwingenden, geladenen Teilchen, den Elektronen, die sich mit Ionen, Molekülen oder mit Gruppen von solchen zusammengelagert haben. Jeder derartige Absorbergruppe besitzt eine bestimmte Absorptionsfähigkeit. Ist in einer Lsg. nur eine einzige Absorbergruppe, unabhängig von der Verd., vorhanden, so muß das Beersche Gesetz streng erfüllt sein. Ist aber die Zus. der Absorbers von der Konz. abhängig, wie es bei vielen Hydraten der Fall ist, so treten Abweichungen vom Beerschen Gesetz ein. Beim Vorhandensein mehrerer Absorbergruppen ist das Absorptionsspektrum der Mischung gleich der Summe der Absorptionsspektra der einzelnen absorbierenden Konstituenten. Im allgemeinen wird man es bei den wirklichen Lsgg. mit Aggregaten von gelöstem Stoff und Lsg-mittel zu tun haben, die infolge von Diss., Assoziation, Polymerisation, Hydratation, Solvation usw. entstehen und so Abweichungen vom Beerschen Gesetz zur Folge haben.

In einer Veröffentlichung von Jones und W. W. Strong[2] wird die Arbeitsweise bei der photographischen Aufnahme der Absorptionsspektra mit Hilfe eines Rowlandschen Konkavgitters kurz angegeben. Die untersuchten Lsgg. wurden in bezug auf Temp. (0° bis 90°), Schichtdicke und Konz. weitgehend variiert. Untersucht wurden:

1) Am. Chem. J. **41**. 163, 276.
2) Physik. Z. **10**. 499.

Digitized by Google

Ferro- und Ferricyankalium, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, Uranylchlorid, -bromid, -nitrat, -sulfat, -acetat, Uranchlorid, -sulfat, Neodymchlorid, $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $Co(CH_3COO)_2$, $CoSO_4$, $Co(SCN)_2$, $NiCl_2$, $Ni(CH_3COO)_2$, $NiSO_4$, $CrCl_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Cr(CH_3COO)_3$, Chromalaun, $Cu(NO_3)_2$, $CuBr_2$, $ErCl_3$, $PrCl_3$, $Pr(NO_3)_3$, $NdCl_3$, $Nd(NO_3)_3$.

Allgemein ergab sich, daß das Beersche Gesetz in verd. Lsgg. gilt. In konz. Lsgg. sind die Abweichungen nur klein. Beträchtliche Abweichungen zeigen nur K_2CrO_4, $UO_2(NO_3)_2$ und $UO_2(CH_3COO)_2$ in Wasser. Als Lsg-mittel wurden außer Wasser noch Methyl-, Äthylalkohol und Glyzerin verwendet. Temp-erhöhung hat im allgemeinen eine Zunahme der Absorption zur Folge, d. h. eine Verbreiterung der Banden, die aber durchaus nicht immer symmetrisch zu erfolgen braucht und sich auch nur auf die eine oder die andere Bande erstrecken kann.

Die Abhängigkeit der Absorption von Temp. und Verd. wird von Jones in der üblichen Weise durch das Auftreten und Verschwinden von Hydraten und Solvaten erklärt. Trotz seines ungeheuren Versuchsmaterials kommt er aber über qualitative Andeutungen nicht hinaus. So wertvoll demnach das experimentelle Material auch ist, über den Zustand der gelösten Stoffe läßt sich daraus noch immer kein eindeutiger, zwingender Schluß ziehen.

Die Absorptionsspektra der Lsgg. von Neodymchlorid hat B. Stahl[1] untersucht und mit denen der entsprechenden Praseodymlsgg. verglichen. Stahl schließt, daß das Neodym kein Gemisch mehrerer Elemente ist.

Aus einer Unters. über die Absorption und Beweglichkeit der Didymionen zieht A. Campetti[2] den Schluß, daß die elektrische Ionenbeweglichkeit mit der optischen Absorption in keiner Beziehung zu stehen braucht. Es war nämlich gelegentlich geäußert worden, daß nur nicht hydratisierte, also sehr bewegliche Ionen imstande wären, Licht zu absorbieren und dadurch gefärbt zu erscheinen.

E. Ch. C. Baly hat in Gemeinschaft mit J. N. Collie und H. E. Watson seine Unterss.[3] über die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chem. Konstitution org. Stoffe fortgesetzt[4] und die Pyrone und verwandte Verbb. in den Kreis der Unters. gezogen. Auf Grund der Absorptionskurven werden die versch. möglichen Konstitutionsformeln der untersuchten Verbb. diskutiert.

---

1) Le Radium **6**. 215.
2) Atti R. Accad. dei Linc. [5] **18**. II, 53.
3) Jahrb. Elch. **15**. 197 (1908).
4) Proc. Chem. Soc. **24**. 268; J. Chem. Soc. **95**. 144

Digitized by Google

Das ultraviolette Absorptionsspektrum der Nitrate hat ebenfalls E. Ch. C. Baly untersucht und zwar gemeinschaftlich mit K. A. Burke und E. G. Marsden.[1] In den 0,1 n-Lsgg. des $LiNO_3$, NH_4NO_3 und $AgNO_3$ in Wasser-Alkoholgemischen zeigt die Persistenz des ultravioletten Absorptionsstreifens eine deutliche Abhängigkeit vom Wassergehalt. Alle drei Salze haben ein Persistenzminimum bei 3 % Wasser. Die Kurve des $LiNO_3$ zeigt noch ein zweites Minimum bei 50 % Wasser. Diese Verminderung der Absorption läuft parallel einer Verminderung der Ionengschw. bei unendlicher Verd. und dürfte in beiden Fällen auf eine Hydratation des gelösten Salzes zurückzuführen sein, die nach Ansicht der Vff. durch die beträchtliche Restaffinität des Nitratrestes bedingt wird. Beim $LiNO_3$ könnten die Ionen in zwei Hydratationsstufen auftreten, die den Wasserkonzz. 3 und 50 % entsprechen.

Es wird weiterhin auch das Verhalten der Salpeter- und der Salzsäure untersucht. HNO_3, in reinem Alkohol gelöst, zeigt keinen Absorptionsstreifen, der aber bei Zusatz von Wasser auftritt, wobei auch die vorher geringe Leitf. stark wächst. Bei 3 % Wasser zeigt die Grenzleitf. ein deutliches Minimum, das sich auch bei der Salzsäure unter diesen Umständen findet. Dem Hydrat des Chlorwasserstoffes kommt wahrscheinlich die Formel $HCl \cdot 3H_2O$ zu.

Mit den Beziehungen zwischen Absorptionsspektren und chem. Konstitution, im besondern mit der Isomerisierung der Halogen-, Nitro- und Methylderivate des Kamphers haben sich Th. M. Lowry und C. H. Desch[2] beschäftigt. Sie folgern, daß sowohl die Absorption als auch die Refraktion und die magnetische Rotation von dem Einflusse konjugierter Gruppen abhängen.

Wenn Mesitylen in Trichlormesitylen verwandelt wird, so wandert das Absorptionsspektrum nach den Beobachtungen von J. E. Purvis[3] nach dem roten Ende hin, was man auch bei der Chlorierung des Pyridins beobachtet hat.

Löst man Tetramethylpicen in versch. Fll. auf, so wandert das Absorptionsspektrum mit zunehmender Dichte des Lsg-mittels nach Rot hin, wie Purvis[4] gefunden hat.

Derselbe Beobachter bestätigt[5] den alten Befund, daß zwei Chlorophyllsgg., deren Schichtdicken sich umgekehrt wie ihre Konzz.

1) J. Chem. Soc. **95**. 1096.
2) J. Chem. Soc. **95**. 807.
3) Proc. Cambridge Phil. Soc. **15**. 89.
4) Ib. **15**. 82.
5) Ib. **15**. 85.

Digitized by Google

verhalten, versch. Spektra ergaben. Das Absorptionsspektrum der konz. Lsg. wurde allmählich schwächer, wobei sich ein neuer Absorptionsstreifen herausbildete. Wahrscheinlich liegen diesen Veränderungen chem. Umsetzungen mit begleitenden Fermenten, Oxydasen usw. zugrunde.

Derselbe Beobachter[1] hat auch an nicht zu verd. Lsgg. von $KMnO_4$, $Zn(MnO_4)_2$ und $Ba(MnO_4)_2$ in genügender Schichtdicke bei längerem Aufbewahren Änderungen der Absorptionsspektra beobachten können, die er auf einen Zerfall des Permanganations unter Sauerstoffabsch. und Bildung von MnO_2 oder MnO_3 zurückführt.

Drehungsvermögen. — E. Bose hat seine Erörterung des Guyeschen Asymmetrieproduktes[2] noch einmal an anderer Stelle veröffentlicht[3] und auf eine mögliche experimentelle Entscheidung am p-Toluyläpfelsäurediäthylester und verwandten Derivaten hingewiesen.

In einer zweiten, mit Fr. A. Willers[4] ausgeführten rechnerischen Unters. wird zuerst an der Hand von zahlreichem älterem und nicht immer zuverlässigem Versuchsmaterial zu entscheiden versucht, ob die ältere Guyesche Formulierung des Asymmetrieproduktes

$$D_m = f\,\frac{(c_1-c_2)\,(c_1-c_3)\,(c_1-c_4)\,(c_2-c_3)\,(c_2-c_4)\,(c_3-c_4)}{(c_1+c_2+c_3+c_4)^6}$$

oder die einfachere Form

$$D_m = (c_1-c_2)\,(c_1-c_3)\,(c_1-c_4)\,(c_2-c_3)\,(c_2-c_4)\,(c_3-c_4)$$

vorzuziehen ist. Indessen versagen beide Formen vollständig, die letzte Form allerdings etwas weniger vollständig, so daß Bose nur noch mit diesem Ausdrucke rechnen will.

In den zur Berechnung herangezogenen 42 org. Substanzen sind 17 versch. Radikale enthalten, und es sollten nun weiterhin aus den 42 beobachteten Werten die Konstt. c_1 bis c_{17} berechnet werden. Der Versuch war aber vergeblich, da die erhaltenen c-Werte allzusehr variieren. Trotzdem will Bose die Hoffnung noch nicht aufgeben, daß in dem Gedanken vom Asymmetrieprodukt möglicherweise ein gesunder Kern steckt.

Im Anschluß an die Darlegungen Boses sucht J. W. Walker[5] dessen Anschauungen über das Asymmetrieprodukt experimentell

---

1) Proc. Cambridge Phil. Soc. **15**. 247.
2) Jahrb. Elch. **15**. 198 (1908).
3) Z. physik. Chem. **65**. 695.
4) Ib. **65**. 702.
5) J. Physic. Chem. **13**. 574.

Digitized by Google

zu prüfen. Er benutzt das Asymmetrieprodukt in der Form

$$M[\alpha] = (c_1 - c_2) \cdot (c_1 - c_3) \cdot (c_1 - c_4) \cdot (c_2 - c_3) \cdot (c_2 - c_4) \cdot (c_3 - c_4),$$

wo $M[\alpha]$ die Mol-rotation, c_1, c_2, c_3 und c_4 die Aktivitätskonstt. der vier mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atome oder Radikale sind. Er nimmt acht optisch aktive Substanzen, die sämtlich dasselbe Radikal besitzen und deren anderen Radikale aus einer Gruppe von sechs mit den Aktivitätskonstt. c_2 bis c_7 gewählt sind. Es muß dann sein:

$$\frac{M[\alpha]_1}{M[\alpha]_2} : \frac{M[\alpha]_3}{M[\alpha]_4} = \frac{c_3 - c_4}{c_2 - c_5} \cdot \frac{c_6 - c_4}{c_6 - c_5} = \frac{M[\alpha]_5}{M[\alpha]_6} : \frac{M[\alpha]_7}{M[\alpha]_8}.$$

$M[\alpha]_1$ usw. sind die Mol-rotationen der acht Substanzen. In Gemeinschaft mit einigen Mitarbeitern wurde das Drehungsvermögen mehrerer Ester bei 10°, 20° usw. bis 70° bestimmt. Die geforderte Beziehung war aber nicht erfüllt, so daß man einem Radikal einen bestimmten Aktivitätskoeff. nicht zuschreiben kann, womit die Hypothese vom Asymmetrieprodukt hinfällig wird.

Ein Teil der beobachteten Werte ist in folgender Tabelle enthalten:

Substanz	D^{20}	$M[\alpha]_{20}$	D^{70}	$M[\alpha]_{70}$
Mandelsäuremethylester	1,1756	— 27950°	1,1284	— 23820°
Mandelsäureäthylester	1,1290	— 22570	1,0830	— 19710
Mandelsäurepropylester	1,1005	— 20540	1,0556	— 17770
Mandelsäure-n-butylester . . .	1,0720	— 21990	1,0283	—
Phenylchloressigsäuremethylester .	1,2080	+ 7002	1,1600	+ 5978
Phenylchloressigsäureäthylester . .	1,1580	+ 6622	1,1110	+ 5571
Phenylchloressigsäure-n-propylester	1,1290	+ 5736	1,0817	+ 4863
Phenylchloressigsäure-n-butylester	1,1040	+ 6591	1,0595	+ 5556
Milchsäuremethylester	1,0895	— 796	1,0335	— 966
Milchsäureäthylester	1,0300	— 1216	0,9751	— 1434
Chlorpropionsäuremethylester . .	1,1815	+ 2888	1,1140	+ 2524
Chlorpropionsäureäthylester . . .	1,0890	+ 2576	1,0300	+ 2070
Brompropionsäuremethylester . .	1,4975	+ 7973	1,4225	+ 6610
Brompropionsäureäthylester . . .	1,3895	+ 6240	1,3195	+ 5090

Die optische Aktivität org. Verbb. beruht auf der Enantiomorphie der Moleküle dieser Verbb., die sich meistens durch die Anwesenheit eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms zu erkennen gibt. Es ist aber auch die Möglichkeit der Existenz optisch aktiver Stoffe, die kein asymmetrisches C-Atom enthalten, nicht ausgeschlossen. O. Wallach, H. W. Perkin und W. F. Pope[1] haben sich zur Darst.

1) Lieb. Ann. **371**. 180.

Digitized by Google

derartiger, theoretisch bedeutsamer Verbb. zusammengetan und haben die Methyl(1)-cyclohexyliden(4)-essigsäure von diesem Standpunkte aus mit Erfolg untersucht.

Unter Anwendung des Prinzips der optischen Superposition ist C. S. Hudson[1] zu überraschend einfachen Zahlenbeziehungen zwischen dem Drehungsvermögen gewisser isomerer Zucker gelangt. Die beiden, durch Mutarotation ineinander übergehenden Formen der wasserfreien Glukose unterscheiden sich voneinander wahrscheinlich nur durch die Konfiguration des einen Endkohlenstoffatoms, dem die Drehung A zugeschrieben werde, während der übrige Rest das Rotationsvermögen B besitze. Dann ist das Drehungsvermögen der einen Glukoseform gleich $+A+B$, das der andern gleich $-A+B$. Die Summe der Drehungen ist also $2B$, die Differenz $2A$. Es zeigt sich nun, daß die Drehung A des Endkohlenstoffatoms von der Beschaffenheit des andern Restes wenig beeinflußt wird, so daß A denselben Wert auch in gewissen andern Aldehydzuckern, wie Mannose, Galaktose, Arabinose, Milchzucker usw. besitzt. Es muß demnach die Differenz zwischen den Mol-rotationen der α- und β-Formen aller Aldehydzucker und aller ihrer Derivate, in welchen das asymmetrische Endkohlenstoffatom nicht substituiert ist, eine nahezu konstante Zahl darstellen, deren Wert bei den erwähnten Zuckern ungefähr 16 200 beträgt.

Hudson schlägt auf Grund dieser Beziehungen eine andere Benennung der Zucker vor, und zwar sollen α und β so gewählt werden, daß für alle Zucker, welche genetisch mit der d-Glukose verknüpft sind, die Subtraktion der Drehung der β- von derjenigen der α-Form einen pos., und für alle Zucker, die genetisch mit der l-Glukose zusammenhängen, einen gleichen, aber neg. Wert ergibt.

Wenn in den Zuckerrest neue Gruppen eintreten, durch welche die Drehung geändert wird, so hängt die Größe dieser Änderung bemerkenswerterweise von der Schwere der eintretenden Gruppe ab.

Mit dem Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen hat sich H. Rupe[2] beschäftigt. In den Estern von Säuren mit optisch aktiven Alkoholen muß der neg. Rest unmittelbar mit dem α-Kohlenstoffatom verbunden sein, damit er die optische Drehung erhöht. In weiterer Entfernung setzt er die Drehung herab. Eine Häufung von stark neg. Resten (Phenyl) bewirkt einen starken Rückgang des Drehungsvermögens. Ersatz von

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 66.

2) Lieb. Ann. **369**. 311; vgl. auch daselbst **327**. 157 (1903).

Digitized by Google

Methyl durch Phenyl setzt im allgemeinen die optische Drehung stark herab. Während die Kohlenstoffdoppelbindung fast nur polar auf das asymmetrische C-Atom einwirkt, kommt dem schweren Phenyl noch eine Schwerewirkung (Hebelwirkung) zu. Diese tritt um so deutlicher hervor, je mehr sich das Phenyl vom asymmetrischen Komplexe entfernt. Je näher sie diesem letzteren steht, um so mehr wird diese Wirkung durch die polare verdeckt. Solche Hebelwirkungen sind möglicherweise auch bei ungesättigten Säuren mit Seitenketten anzunehmen. Säuren mit einem asymmetrischen C-Atom, welche razemisch sind, können unter Umständen durch Veresterung mit Menthol in die optisch aktiven Antipoden gespalten werden.

Der Einfluß konjugierter ungesättigter Gruppen auf die optische Aktivität ist von Th. P. Hilditch[1] untersucht worden. Die von Rupe früher gemachte Beobachtung über den großen Einfluß der Stellung einer ungesättigten Gruppe zu dem asymmetrischen Kohlenstoffatom auf das Drehungsvermögen konnte bestätigt und auf Grund eines umfangreichen Versuchsmaterials dahin erweitert werden, daß der Grad der Konjugation ungesättigter Gruppen und die größte Annäherung des ganzen konjugierten Systems an die asymmetrische Gruppe der Molekel zusammenwirken. Auf das reiche Zahlenmaterial kann hier nur verwiesen werden.

In einer zweiten Abhandlung[2] werden Säuren mit zwei benachbarten Äthylenbindungen bzw. die Brucinsalze und Menthylester dieser Säuren von diesem Standpunkte aus untersucht, in einer dritten Abhandlung[3] endlich die normalen, fetten, zweibasischen Säuren bzw. wiederum ihre Brucinsalze und Menthylester.

Um optisch aktive Stoffe direkt synthetisieren zu können, ohne erst Racemate oder inaktive Gemische zu erzeugen, die dann gespalten werden müssen, haben Ph. A. Guye und G. Druginin[4] nach einem Vorschlage von P. Curie eine chem. Rk. in einem asymmetrischen Kraftfelde vor sich gehen lassen. In einem asymmetrischen Kraftfelde, das durch Übereinanderlagerung eines elektrostatischen und eines magnetischen Feldes erzeugt wurde, ließen die Vff. sich Brom an Methylfumarat in Chloroformlsg. anlagern. Das entstandene Produkt war aber racemisch. Dies Verfahren hat große Ähnlichkeit mit der schon früher von Jul. Meyer[5] ohne Erfolg benutzten

1) J. Chem. Soc. **95**. 331; Proc. Chem. Soc. **24**. 286.
2) J. Chem. Soc. **95**. 1570.
3) Ib. **95**. 1758.
4) J. chim.-phys. **7**. 97.
5) Jahrb. Elch. **15**. 204 (1908).

Digitized by Google

Methode. Hier wäre allerdings noch zu untersuchen, ob das benutzte Kraftfeld denn tatsächlich asymmetrisch war.

Zu der Frage der totalen asymmetrischen Synthese optisch aktiver Stoffe äußert sich auch A. Byk[1] im Anschluß an die Veröffentlichung von Henle und Haakh[2], indem er auf eine frühere Unters. von sich hinweist, in der er sich auch schon mit dem vorliegenden Problem beschäftigt hat.

Dann weist auch P. Freundler[3] darauf hin, daß er sich ebenfalls vergeblich bemüht hat[4], eine Rk. mit einem razemischen Körper im zirkular-polarisierten Lichte auszuführen, um die eine optische Antipode zu vernichten.

Zu diesem wichtigen Problem ist eine Zusammenfassung von A. Cotton[5] erschienen, der die bisher gemachten Versuche eingehend diskutiert und vor allem die Spaltung inaktiver Gemische durch zirkular polarisiertes Licht behandelt.

Zu der Frage nach dem Auskristallisieren der einen oder der andern Form aus übersättigten Lsgg. äußerlich kompensierter Gemische, die Ostromisslensky[6] behandelt hatte, bringen Fr. St. Kipping und W. J. Pope[7] eine Ergänzung, die sich an ihre früheren Versuche anschließt. Sie hatten aus Lsgg. des Natriumammoniumtartrats durch Zusatz von Dextrose Ausscheidung von fast reinem d-Tartrat bewirken können. Dieses einseitige Auskristallisieren läßt sich auch durch Impfen mit Lävulose erreichen. Es genügt überhaupt, die Racematlsg. an offener Luft eindampfen zu lassen, um infolge der Impfung durch die in der Luft enthaltenen Kristallkeime meistens eine Ausscheidung des d-Tartrats zu erhalten. Indessen ist es nicht ausgeschlossen, daß der Anstoß zur d-Kristallisation auch von Spuren von d-Weinsäure ausgehen kann, die sich nur sehr schwer von der Traubensäure trennen lassen.

Den Einfluß des Lsg-mittels auf das Drehungsvermögen hat wiederum Th. St. Patterson[8] untersucht. In Gemeinschaft mit D. P. McDonald[9] hat er sich mit dem Rotationsvermögen des Wein-

1) Berl. Ber. **42**. 141.
2) Jahrb. Elch. **15**. 204 (1908).
3) Berl. Ber. **42**. 233.
4) Bull. soc. chim. [4] **1**. 697 (1907).
5) J. chim.-phys. **7**. 81.
6) Jahrb. Elch. **15**. 204 (1908).
7) J. Chem. Soc. **95**. 103.
8) Jahrb. Elch. **15**. 202 (1908).
9) J. Chem. Soc. **95**. 321.

Digitized by Google

säureäthylesters in Benzaldehyd und in Chinolin beschäftigt. In Benzaldehyd beträgt die Rotation bei unendlicher Verd. $[\alpha]_D = +47{,}5^0$ und nimmt mit wachsender Konz. fast geradlinig ab. Im Gegensatz dazu zeigen die Chinolinlösungen ein Maximum der Rotations-Konzkurve bei 2 Mol. Chinolin auf 1 Mol. Ester.

In einer sich daran anschließenden Abhandlung hat Patterson in Gemeinschaft mit H. H. Montgomerie[1] die Rotation des Weinsäureäthylesters in gemischten Lsg-mitteln einer Prüfung unterworfen und gefunden, daß das Drehungsvermögen dieses Esters in Mischungen von Nitrobenzol und Äthylenbromid angenähert der Vol-zus. proportional ist, nicht etwa der Gewichtszus. Diese Beziehung trifft bei den Lsgg. in Chinolin-Äthylenbromidgemischen nicht mehr zu. Da sich Chinolin und Ester unter Wärmeentw. miteinander mischen, so dürfte die Annahme des Auftretens einer Verb. nicht ungerechtfertigt sein, worauf die Abweichungen von der Vol-beziehung dann ebenfalls zurückzuführen wären. Es ist indessen nicht außer acht zu lassen, daß man es immer nur mit angenäherten Beziehungen zu tun hat, die demnach höchstens qualitativen Charakter tragen.

Nach Cotton[2] weisen gewisse gefärbte Substanzen eine anomale Rotationsdispersion auf, indem das Drehungsvermögen mit abnehmender Wellenlänge nicht stetig zunimmt, sondern sich in anomaler Weise mit der Wellenlänge ändert und sehr groß wird, sobald die Wellenlänge des angewandten Lichtstrahles in der Nähe einer Eigenwellenlänge der aktiven, gefärbten Substanz liegt. Nach L. Tschugaeff[3] weisen einige Verbb. aus dem Gebiete der Terpen- und Kampferderivate diese Erscheinung recht prägnant auf.

1-Menthyl-dixanthogenid. Konz. = 9,404 g in 100 ccm Toluollsg.

λ	656	589	527	486	478	472	466	461
$[\alpha]$	− 182,8	− 225,1	− 271,0	− 293,3	− 293,4	− 292,0	− 288,0	− 281,9

Thioanhydrid der 1-Menthyl-xanthogensäure. Konz. = 5,657.

λ	684	657	622	603	589	548	527	516	506	498,5	491
$[\alpha]$	− 48,5	− 49,8	− 49,6	− 48,4	− 46,5	− 34,3	− 21,3	− 11,8	− 2,2	+ 5,0	+ 11,8

1-Bornyl-dixanthogenid. Konz. = 4,154.

λ	657	589	548	527	498	485,5	478	466	451	446
$[\alpha]$	− 36,6	− 42,4	− 44,1	− 43,8	− 39,0	− 33,7	− 29,6	− 39,5	+ 2,7	+ 11,3

1) J. Chem. Soc. **95**. 1128.
2) Ann. chim. phys. [7] **8**. 347 (1896).
3) Berl. Ber. **42**. 2244.

Digitized by Google

Es ist bemerkenswert, daß die Lage des Maximums durch die chem. Natur der aktiven Substanz beeinflußt wird. Beim strohgelben Menthyldixanthogenid liegt dieser charakteristische Punkt der Dispersionskurve in der Nähe von $\lambda = 481$, während bei dem grünlichgelben Thioanhydrid, dessen Absorptionsgebiet viel weiter nach dem roten Ende des Spektrums ausgebreitet ist, die maximale Drehung den orangeroten Strahlen, also der Wellenlänge von ca. $\lambda = 640\ \mu\mu$ entspricht. Die Lage des Maximums ist übrigens auch vom Lsg-mittel abhängig, und zwar wird das Maximum der Dispersionskurve nach dem roten Ende hin verschoben, wenn der Brechungskoeff. des Lsg-mittels wächst.

Im Anschluß an diese Veröffentlichung Tschugaeffs weist H. Großmann[1] darauf hin, daß er schon früher dasselbe Problem in Gemeinschaft mit A. Löb[2] an komplexen Cu-Verbb. untersucht hat. Er hat nun mit Rothgießer den Einfluß des Lsg-mittels auf die Rotationsdispersion des Weinsäureäthylesters studiert.

	rot	gelb	grün	hellblau	blau
Reiner Ester	+ 6,96	+ 7.29	+ 7,50	+ 6,60	+ 5,67
in Phenylchlorid . .	+ 8,23	+ 8,67	+ 9.50	+ 8,33	+ 7,50
„ Benzylalkohol . . .	+ 17,8	+ 20,2	+ 24,2	+ 26,6	+ 27,4
„ Pyridin	+ 33,4	+ 38,7	+ 49.0	+ 55,8	+ 60.5
„ Tetrachloräthylen .	+ 2,71	+ 1,93	+ 0.58	— 1,42	— 4,43
„ Tetrachloräthan . .	— 6,29	— 8,93	+ 13,14	— 17,37	— 22,33

Racemie. — A. Ladenburg hat seine bisher in kurzen Abhandlungen[3] veröffentlichten Untersuchungen über partielle Racemie zusammengefaßt.[4]

Partielle Racemkörper unter den Derivaten des Santonins haben M. Levi-Malvano und A. Mannino[5] dargestellt und thermoanalytisch untersucht.

A. Findlay und E. M. Hickmans[6] haben sich mit der partiellen Racemie des r-Mandelsäurementhylesters beschäftigt und Lsl-versuche damit angestellt.

---

1) Berl. Ber. **42**. 2646.
2) Jahrb. Elch. **15**. 202 (1908).
3) Ib. **14**. 42 (1907).
4) Lieb. Ann. **364**. 227.
5) Atti R. Accad. Lincei Rom. [5] **18**. II, 144.
6) J. Chem. Soc. **95**. 1386.

Digitized by Google

Magnetismus. — Nach P. Pascal[1] ist die atomare magnetische Suszeptibilität χ_a, das Produkt aus Atomgewicht a und spezif. Suszeptibilität, für die diamagnetischen Elemente derselben Valenz und analoger Eigenschaften eine Exponentialfunktion des Atomgewichtes a von der Form $\lg \chi_a = \alpha + \beta \cdot a$, wo α und β zwei Konstt. sind, die nur von der Valenz abhängen. α ändert sich nur wenig, während β mit der Valenz stark zunimmt. Diese Beziehung wird an Cl, Br, J; S, Se, Te und an P, As, Sb, Bi angenähert bestätigt.

In einer andern Abhandlung prüft Pascal[2], ob die mol. magnetische Suszeptibilität von Verbb. sich additiv aus den atomaren Suszeptibilitäten der Elemente zusammensetzt. Es zeigt sich, daß die Suszeptibilität isomer org. Stoffe fast denselben Wert besitzt. Jedoch scheint die Art der Bindung einen geringen Einfluß auszuüben. Es sind also konstitutive Einflüsse vorhanden. Zur Berechnung der mol. Suszeptibilität werden folgende atomare Werte benutzt: $C = -62{,}5 \cdot 10^{-7}$, $Cl = -209{,}5 \cdot 10^{-7}$, $Br = -319{,}2 \cdot 10^{-7}$, $J = -465 \cdot 10^{-7}$, $H = -30{,}5 \cdot 10^{-7}$, $N = -53 \cdot 10^{-7}$, $S = -156 \cdot 10^{-7}$, Benzolkern $= -15 \cdot 10^{-7}$, Äthylenbindung $= -57 \cdot 10^{-7}$, zwei oder mehrere Äthylenbindungen $= -110 \cdot 10^{-7}$.

Der Einfluß der Sauerstoffes hängt von der Art seiner Bindung ab: An zwei versch. Atome gebundener $O = -50 \cdot 10^{-7}$; doppelt an ein C-Atom gebundener $O = +20 \cdot 10^{-7}$; befindet sich an diesem C-Atom bereits ein einfach gebundenes O-Atom, so ist das doppelt gebundene $O = -35 \cdot 10^{-7}$. Die Art der Bindungen ist ebenfalls von Einfluß, so daß man tautomere Umlagerungen erkennen kann. Für die Enolform des Acetessigesters berechnet sich die mol. magnetische Suszeptibilität zu $788 \cdot 10^{-7}$, für die Ketoform zu $745 \cdot 10^{-7}$. Beobachtet wurde an frisch destilliertem Acetessigester der Wert $781 \cdot 10^{-7}$, an altem aber $754 \cdot 10^{-7}$.

Für eine große Anzahl org. Verbb. werden die mol. magnetischen Suszeptibilitäten neu berechnet und mit den experimentell gefundenen verglichen. Die Übereinstimmung ist recht befriedigend.

1) C. r. **147**. 1290; **148**. 413.
2) Ib. **149**. 342, 508; Bull. soc. chim. [4] **5**. 1060.

Digitized by Google

IV. Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse.

Allgemeines. — Das experimentelle Material in der Rk-kinetik ist in den letzten Jahren außerordentlich angewachsen und es macht sich mehr und mehr ein Bedürfnis nach neuen, leitenden Gedanken in diesem Gebiete geltend, das auch in diesem Jahre in einigen Abhandlungen zum Teil recht ungewöhnlichen Inhaltes zum Ausdruck kommt. Hans Goldschmidt bringt noch einmal seine bereits[1] wiedergegebene theoretische Unters. über die Abhängigkeit der Rk-gschw. von der Temp. in gasförmigen Systemen auf mol.-theoretischer Grundlage.[2]

Mit demselben Problem, den großen Temp-quotienten der chem. Rk-gschww. auf kinetischer Grundlage zu erklären, hat sich auch F. Krüger[3] beschäftigt. Er betrachtet zuerst die Diss. einer binären gasförmigen Verb. $AB = A + B$ und diskutiert unter Benutzung der experimentellen Erfahrungen über die spez. Wärmen versch. Vorstellungen über die Bew. der beiden Atome A und B gegeneinander innerhalb des Moleküls AB. Er macht dann folgende Annahmen, die eingehend begründet werden: 1. Das Atom B besitzt innerhalb der Wirkungssphäre von A volle Bewegungsfreiheit. 2. Die Gschww. von B in den Molekülen AB sind nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz verteilt. 3. Das Atom B kann aus der Wirkungssphäre von A nur herausfliegen, wenn seine Gschw. einen bestimmten Schwellenwert c überschreitet. 4. Jeder Zusammenstoß der Atome A und B ist als molekülbildend in Rechnung zu setzen.

Aus diesen Annahmen berechnet Krüger die Gesamtanzahl ν der Moleküle AB, die sich in der Zeiteinheit durch Herausfliegen der B-Atome aus der Wirkungssphäre der A-Atome zersetzen, zu

$$\nu = \frac{3 N_0 \cdot \sqrt{2R}}{2 \varrho \sqrt{m \cdot \pi}} \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{1/2 mc^2}{RT}},$$

wo N_0 die Anzahl der Moleküle AB in der Vol-einheit, ϱ der Radius der Wirkungssphäre der A-Atome ist. Anderseits bilden sich durch das Hineinfliegen von B-Atomen in die Wirkungssphäre von A in die Zeiteinheit $\nu' = \sqrt{\frac{6R}{m}} \cdot \pi \varrho^2 N_1 \cdot N_2 \sqrt{T}$ Moleküle AB, wenn N_1 und N_2 die Zahl der A- und B-Atome in der Vol-einheit bedeutet.

---

1) Jahrb. Elch. **14**. 173 (1907).
2) Physik. Z. **10**. 206, 421.
3) Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen **1908**, 318.

Digitized by Google

Im Gleichgewichtszustande ist nach dem Massenwirkungsgesetze $\frac{N_1 \cdot N_2}{N_0} = K$ und es berechnet sich aus den oben abgeleiteten Formeln

$$K = \frac{N_1 \cdot N_2}{N_0} = \frac{3}{(2\pi)^{3/2} \cdot \varrho^3} \cdot e^{-\frac{1/2 m c^2}{RT}}.$$

Für die Gleichung der Rk-isochoren ergibt sich hieraus:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1/2 m c^2}{RT^2} = \frac{q}{RT^2}.$$

Die Diss-wärme $q = 1/2 m c^2$ ist also gleich der Abnahme an kinetischer Energie, die das sich abspaltende Atom beim Herausfliegen aus der Wirkungssphäre erleidet. q ist demnach gleich der Arbeit, die bei der Diss. von dem herausfliegenden Atom gegen die mol. Anziehungskräfte geleistet wird. Die auffallende Größe des Temp-quotienten der Rk-gschw. rührt nun daher, daß der Zerfall der Moleküle viel langsamer verläuft als ihre Wiedervereinigung, daß anderseits die Bildungsgschw. ν' der Moleküle mit der Temp. nur langsam ansteigt und proportional $\sqrt{T}$ ist, während die Zerfallsgschw. ν noch eine mit der Temp. stark veränderliche Exponentialfunktion enthält. Es ergibt sich nun weiter für die Rk-gschw. die Beziehung $\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{1/2 m c^2}{RT} + \frac{1}{2T}$. Hierin ist die Grenzgschw. c von der Temp. abhängig und läßt sich mit Hilfe der Beziehung $q = 1/2 m c^2$, wo $q = q_0 + \alpha T + \beta T^2$ gesetzt werden kann, ermitteln. Dann folgt für den Gschw-koeff. in seiner Abhängigkeit von der Temp. die Gleichung

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{q_0}{RT^2} - \frac{\beta}{R}.$$

Auf einem andern Wege, der auf den ersten Anblick sehr hoffnungsvoll aussieht, sucht M. Trautz in das Problem der großen Temp-quotienten chem. Rkk. einzudringen. Er sucht in einer ersten Abhandlung[1] die physik. Bedeutung der chem. Rk-gschw. in Gasen zu finden und ihre Vorausberechnung aus rein thermischen Daten der beteiligten Stoffe anzubahnen. Trautz geht von der Rk. $A_1 + A_2 \rightleftarrows A_3 + Q$ aus, die sich bei konstanter Temp. und konstantem Vol. abspielen soll. Es wird ferner eine so tiefe Temp. vorausgesetzt, daß die Dämpfe der verflüssigten Gase noch den Gasgesetzen gehorchen. Dann zerlegt er die Gleichung der Rk-isochore in üblicher Weise nach $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$, wo K die

1) Z. physik. Chem. **66**. 496; **67**. 93; **68**. 295. 637; Z. f. Elektroch. **15**. 692. Vgl. auch Jahrb. Elch. **15**. 208 (1908).

Digitized by Google

Gleichgewichtskonst. und k_1 und k_2 die Gschw-konstt. der inversen Rkk. sind. Es soll nun die rechte Seite ebenfalls als eine Differenz dargestellt werden, worin der eine Summand nur Funktionen der Stoffe der einen, der andere Summand nur Funktionen der andern inversen Rk. enthält. Dies muß nach Trautz in eindeutiger Weise möglich sein, wenn überhaupt der Zerlegung einer Rk. in zwei reziproke Teilrkk. ein physik. Sinn zukommen soll, d. h. nicht bloß formal mathematische Bedeutung allein für die oben angesetzte Gleichung. Im letzteren Falle wäre die Zerlegung der rechten Seite nicht eindeutig, also unzulässig.

Gegen die hier angenommene Eindeutigkeit der Zerlegung von Q wendet sich nun aber O. Sackur[1], und wie es scheint, nicht ohne Unrecht. Es ist nach Sackur möglich, daß nach der Zerlegung beider Seiten der Isochorengleichung $\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{q_1}{RT^2}$ und $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{q_2}{RT^2}$ wird. Aber zu der Isochore führt auch jedes Gleichungspaar von der Form $\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{q_1}{RT^2} + \varphi(T)$ und $\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{q_2}{RT^2} + \varphi(T)$, wenn $\varphi(T)$ eine ganz beliebige Funktion der Temp. ist. Daß $\varphi(T)$ nicht für alle Rkk. und alle Tempp. Null ist, scheint nach Sackur daraus hervorzugehen, daß die Trautzsche Zerlegung zu dem Schlusse führt: Rkk., die nur zwischen Atomen vor sich gehen, besitzen eine von der Temp. unabhängige Gschw.

Um die rechte Seite der Isochorengleichung zu zerlegen, muß Trautz $\frac{Q}{RT^2}$ und die bei der Integration auftretende Konst. zerlegen. „Wir beginnen mit der Zerlegung von Q. Dazu wenden wir den ersten Hauptsatz an. Und zwar greifen wir zuerst auf die Wärmetönung kondensierter Phasen Q' zurück. Das eine Mal betrachten wir die Gasrk. selbst. Sie gibt die Wärmetönung Q. Das andere Mal kondensieren wir die getrennten Ausgangsstoffe, lassen sie kondensiert reagieren und verdampfen das Produkt auf das ursprüngliche Volum.“ „Dann ist nach dem ersten Hauptsatz $Q = Q' + \Sigma\nu(\lambda - RT)$, worin $\lambda - RT$ die um die äußere Arbeit korrigierten Verdampfungswärmen sind und $\Sigma\nu$ in der bekannten symbolischen Bedeutung zu nehmen ist.“ $\Sigma\nu$ ist also die Summe der Mol-koefff.

„Zum zweiten greifen wir auf die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkte zurück. Dann ist in bekannter Weise nach dem ersten Hauptsatze $Q' = Q_0' + \Sigma\nu\,(\int c_f \cdot dT)$, worin c_f die Molarwärmen der

1) Z. f. Elektroch. **15**. 865; dazu M. Trautz, Z. physik. Chem. **68**. 637.

Digitized by Google

kondensierten Stoffe sind. Setzen wir sie der Übersichtlichkeit wegen in erster, sehr roher Annäherung konstant, so ist $Q' = Q_0' + \Sigma\nu \cdot c_f \cdot T$.

Endlich drittens lassen wir die Rk. der kondensierten Stoffe bei $T = 0$ einmal wie sonst, also mit der Wärmetönung Q_0' verlaufen. Das andere Mal zerspalten wir zuerst die Ausgangsstoffe in Atome und bauen die Endprodukte direkt aus den Atomen auf. Dann löst sich das noch unzerlegte Q_0' völlig auf in eine Summe von Stoffkonstt., die Zerfallswärmen in Atome $Q_0' = -\Sigma\nu \cdot q_0'$.

Jetzt wenden wir den zweiten Hauptsatz an in der Form des für ideale Gase vereinfachten Clausiusschen Gesetzes und setzen

$$\lambda - RT = \frac{d \ln C}{dT} \cdot RT^2,$$

worin C die Konz. des bei T gesättigten Dampfes ist. Und nun setzen wir die gewonnenen Werte in die Isochorengleichung ein. Dann ist:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_1}{dT} = \Sigma\nu \frac{d \ln C}{dT} + \Sigma\nu \frac{\int c_f \cdot dT}{RT^2} - \Sigma\nu \frac{q_0'}{RT^2}.$$

In der Tat läßt sich jetzt auch die rechte Seite schreiben als eine Differenz zweier Glieder, deren jedes eine Funktion von nur einer der beiden inversen Rkk. ist. Nämlich:

$$\frac{d \ln k_2}{dT} - \frac{d \ln k_1}{dT} = \Sigma\nu_1 \frac{d \ln C}{dT} - \Sigma\nu_2 \frac{d \ln C}{dT} + \frac{\Sigma\nu_1 \int c_f \cdot dT}{RT^2} - \frac{\Sigma\nu_2 \int c_f \cdot dT}{RT^2} - \frac{\Sigma\nu_1 \cdot q_0'}{RT^2} + \frac{\Sigma\nu_2 \cdot q_0'}{RT^2}.$$

Jeder dieser sechs Summanden hängt stets nur ab von der einen oder der andern der beiden inversen Rkk. Wir schließen auf der erwähnten physik. Grundlage, indem wir der Einfachheit halber $\Sigma\nu_2 = \Sigma\mu$ und $k_2 = k$ setzen, daß

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\Sigma\mu \frac{d \ln C}{dT} - \frac{\Sigma\mu \int c_f \cdot dT}{RT^2} + \frac{\Sigma\mu \cdot q_0'}{RT^2}.$$

Damit ist die Zerlegung beendet.

Vorstehende Gleichung ist als die Gschw-isochore zu bezeichnen.“ Läßt man nun die Voraussetzung fallen, daß die einfachen Gasgesetze für die gesättigten Dämpfe gelten, dann ergibt sich in ähnlicher Weise wie oben die Gleichung der Gschw-isochore:

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\Sigma\mu \frac{\lambda_0}{RT^2} - \frac{\Sigma\mu \int c_f \cdot dT}{RT^2} + \frac{\Sigma\mu \cdot q_0'}{RT^2}.$$

Diese Gleichung gilt so weit, als das kinetische Massenwirkungsgesetz überhaupt. „Ist also für eine einzige Temp. T die Gschw. einer einheitlichen Rk. experimentell bestimmt, so kann man sie nun-

Digitized by Google

mehr für jede andere Temp. T' durch bestimmte Integration zwischen T und T' vorausberechnen.

Allgemeine Integration ergibt:

$$k = \varkappa \cdot \frac{e^{-\frac{\Sigma\mu \cdot q'_0}{RT}} \cdot e^{-\Sigma\mu \int \left(\frac{dT}{RT^2} \int c_f \cdot dT\right)}}{C_A m \cdot C_B n \ \ldots}$$

$$= \varkappa' \cdot e^{\Sigma\mu \frac{\lambda_0}{RT}} \cdot e^{-\Sigma\mu \frac{q'_0}{RT}} \cdot e^{-\int \left(\frac{dT}{RT^2} \int c_v \cdot dT\right)}.$$

Die Integrationskonst. $\varkappa$ ist von $\varkappa'$ versch." Mit Hilfe der Nernstschen Konstt. $\Sigma\nu \cdot i = J$ ergibt sich, daß $\varkappa = \varkappa' \cdot e^{\Sigma\mu \cdot i}$ ist.

„Dann ist also die kinetische Integrationskonst. für reziproke Rkk. identisch, vielleicht für alle Rkk. gleicher Atomzahlsumme. Dieser Faktor, der reziproke Rkk. in gleichem Maße beeinflußt und dessen Existenz schon früher van 't Hoff vermutet hat, ist nach einer weiteren Vermutung desselben Forschers wahrscheinlich für alle Rkk. gleich groß. Das ist deswegen gar nicht unwahrscheinlich, weil seine Dimension stets $\left[\frac{c}{t}\right]$, also unabhängig von der Rk-ordnung ist, er selbst aber wohl aus Stoffkonst. bestehen dürfte. Ist er dann also für eine einzige Rk. experimentell bestimmt, so können wir mit den hier abgeleiteten Formeln die Gschw. jeder beliebigen denkbaren chem. Rk., sofern wir die Rk-gleichung kennen, aus den Stoffeigenschaften vorausberechnen. Die Rk-gleichung mußten wir aber bisher auch jedesmal kennen, denn sonst können wir ja das kinetische Massenwirkungsgesetz überhaupt nicht anwenden.

Die Integrationskonst. fällt aus dem Temp-koeff. heraus, so daß

$$\frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{(C_A m \cdot C_B n \ldots)_T}{(C_A m \cdot C_B n \ldots)_{T+10}} \cdot e^{\frac{10\Sigma\mu \cdot q'_0}{RT(T+10)}}$$

$$\cdot e^{-\frac{\Sigma\mu}{R}\left[\int \left(\frac{dT}{T^2} \int c_f \cdot dT\right)_{T+10} - \int \left(\frac{dT}{T^2} \int c_f \cdot dT\right)_T\right]}$$

$$= e^{-\frac{10\Sigma\mu \cdot \lambda_0}{RT(T+10)}} \cdot e^{\frac{10\Sigma\mu \cdot q'_0}{RT(T+10)}} \cdot e^{-\frac{\Sigma\mu}{R}\left[\int \left(\frac{dT}{T^2} \int c_v \cdot dT\right)_{T+10} - \int \left(\frac{dT}{T^2} \int c_v \cdot dT\right)_T\right]}.$$

Man sieht, daß der Temp-koeff. meist mit steigender Temp. abnehmen wird, und daß q'_0 zwischen 30 000 und 200 000 Kal. liegen muß, damit wir den gewöhnlichen Wert 2 bis 3 für $\frac{k_{T+10}}{k_T}$ erhalten. So große Zerfallswärmen sind nach der von Nernst aufgestellten Stabilitätstabelle für viele Moleküle wegen ihrer hohen Stabilität zu erwarten."

„Aus unserer Gleichung für $\frac{k_{T+10}}{k_T}$ erhellt auch, daß monomol. Rkk. die größten, höher mol. aber kleinere Temp-koeff. zu haben

Digitized by Google

pflegen.“ „Auch erlaubt unsere Formel Bildungswärmen von Stoffen aus den Atomen beim absoluten Nullpunkte zu berechnen aus den Temp-koeff. der chem. Rk-gschw., Dampfdrucken und Molarwärmen.

Überlegt man schließlich, daß q_0' im allgemeinen zwischen 30000 und 200000 Kal. liegend solche $\frac{k_{T+10}}{k_T}$ gibt, wie sie meistens beobachtet wurden, so zeigt die Gleichung für k sofort, daß bei noch kleinerem q_0' die Rk-gschw. riesengroß, bei größerem q_0' aber zu klein wird, als daß wir sie beobachten können. Mit anderen Worten: die R. G. T.-Regel ist nur auf die Enge des uns zugänglichen Bereiches absoluter Werte von k zurückzuführen.

Man sieht, daß äußerst kleine Temp-koefff. bei enormen Rk-gschww. und zwischen nicht sehr stabilen, also etwa endothermen Stoffen zu erwarten sind.“

Für Rkk. in verd. Lsgg. hat Trautz ganz ähnliche Ansätze gemacht und unter der Bedingung, daß alle Lsll. nur klein, alle Verd-wärmen aber verschwinden, den Einfluß des Lsg-mittels quantitativ ausgewertet.

„Dann resultiert die analoge Formel

$$k = \varkappa \cdot \frac{e^{-\frac{\Sigma_\mu \cdot q_0'}{RT}} \cdot e^{-\Sigma_\mu \int \left(\frac{dT}{RT^2} \int c_L \cdot dT\right)}}{L_A m \cdot L_B n \ldots}.$$

Darin ist c_L die spez. Wärme gesättigter Lsg. von 1 Mol des betreffenden Stoffes im Lsg-mittel, L_A, L_B usw. Funktionen der Lsll., d. h. es treten statt der Sättigungskonzz. im Gase Lsll. ein und neben die Stoffunktionen treten ähnliche Funktionen des Lsg-mittels in dem Ausdrucke für die Molarwärmen. Die Konst. k' (und mithin auch die Integrationskonst.) für Lsgg. läßt sich dann durch Betrachtung des Spezialfalles der zweiphasigen Rk. bei dauerndem Verteilungsgleichgewicht bestimmen als Produkt der Gasrk-gschw-konst. mit einem Produkt von Henry-Koefff., erhoben zu den Massenwirkungspotenzen. Damit ergibt sich dann eine Beziehung zwischen Größen, die vom Vorhandensein des Verteilungsgleichgewichtes alle unabhängig sind. Also gilt auch die Beziehung unabhängig von ihm. Damit ist dann auch hier nur noch die Gasintegrationskonst. unbekannt.“ Auf die versch. Beziehungen, auf welche Trautz in seinen Abhandlungen noch eingeht, soll hier nur verwiesen werden. Nur der hoffnungsvolle Schluß aus seinem zusammenfassenden Vortrage[1] sei wiedergegeben: „Die bisherigen Rechnungen haben daher bis zu gewissem Grade den Charakter von Annäherungen, ...

1) Z. f. Elektroch. 15. 692.

Digitized by Google

Denn die Formeln sind ebenso sicher, wie die beiden Hauptsätze der Thermodynamik, das kinetische Massenwirkungsgesetz und das Nernstsche Theorem $\Sigma \nu i = J$. Man wird sie also als notwendigen, vielleicht zureichenden Ausdruck der Tatsachen betrachten dürfen.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf hinweisen, daß die Möglichkeit, alle möglichen k vorauszuberechnen, bei simultanen Rkk. insofern von Wichtigkeit ist, als bei Folgerkk. die langsamste das Tempo bestimmt. Wir können außerdem eventuell bestimmen, welche Rk. bei der Konkurrenz mehrerer Stoffe um einen andern vorwiegt (es wird die rascheste sein) und damit erfahren wir also nicht nur, wie ein gegebener Vorgang verläuft, sondern auch eventuell, ob er verläuft.

Somit ist zum ersten Male die Gleichung der Gschw-isochore aufgestellt, auf Grund bekannter sicherer Gesetze der Temp-koeff. $\frac{k_{T+10}}{k_T}$ und bis auf eine für reziproke, vielleicht alle Rkk. gleiche Integrationskonst. auch die Konst. k für Gase, und wenn gewisse Bedingungen erfüllt sind, auch für Lsg. entw. in eine bekannte Funktion thermischer Größen und der Zeiteinheit. Ferner sind aus den Größen q_0' Wärmetönungen und damit auch Gleichgewichte, wie Rk-gschww. ohne direkte Kenntnis einer einzigen chem. Größe des betreffenden Systems vorausberechenbar. Damit glaube ich in der Kinetik bis zu der in der Dynamik schon erreichten Grenze gelangt zu sein, von wo aus nur Zustandsgleichungen einstweilen weiter führen können."

Die Gesetze der chem. Kinetik und auch insbesondere des chem. Gleichgewichtes gelten in ihrer gewöhnlichen Form nur dann, wenn alle reagierenden Konzz. in dem betrachteten homogen System von Anfang an räumlich konstant sind. Liegen aber örtliche Konzverschiedenheiten vor, so erfolgt eine Änderung der Konzz. nicht nur durch den chem. Umsatz, sondern auch durch Diffusion. Zur Theorie dieses Zusammenwirkens von chem. Rk. und Diffusion liefert F. Jüttner[1] einen Beitrag von hauptsächlich mathematischem Inhalte.

„Es werde zuerst der stationäre Zustand betrachtet, in dem die einzelnen Konzz. in jedem Augenblicke und an jedem Orte um ebensoviel durch die chem. Rk. vermindert als sie durch die Diffusion vermehrt werden; ferner möge angenommen werden, daß die Konzz. allein längs der x-Achse variieren; dann erhält man die folgenden Grundgleichungen der chem. Statik:

---

1) Z. physik. Chem. **65**. 595; Z. f. Elektroch. **15**. 169.

Digitized by Google

$$1)\quad \begin{cases} D_1 \dfrac{d^2 c_1}{dx^2} = k \cdot {c_1}^{n_1} \cdot {c_2}^{n_2} \ldots - k' {c_1}'^{n_1'} \cdot {c_2}'^{n_2'} \ldots \\ D_2 \dfrac{d^2 c_2}{dx^2} = \dfrac{n_2}{n_1} (k \cdot {c_1}^{n_1} \cdot {c_2}^{n_2} \ldots - k' \cdot {c_1}'^{n_1'} \cdot {c_2}'^{n_2'} \ldots) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ D_1' \dfrac{d^2 c_1'}{dx^2} = -\dfrac{n_1'}{n_1} (k \cdot {c_1}^{n_1} \cdot {c_2}^{n_2} \ldots - k' \cdot {c_1}'^{n_1'} \cdot {c_2}'^{n_2'} \ldots) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Hier bedeuten D_1, D_2, ... D_1'... die Diffusionskoefff. der einzelnen Molekülarten. Für das System von Differentialgleichungen (1) lassen sich sofort folgende Integrale angeben:

$$2)\quad \ldots\ldots \begin{cases} c_1 - \dfrac{n_1 \cdot D_2}{n_2 \cdot D_1} \cdot c_2 = a_2 + b_2 x \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ c_1 + \dfrac{n_1 \cdot D_1'}{n_1' \cdot D_1} \cdot c_1' = a_1' + b_1' x \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

wo a_2, b_2 ... a_1', b_2'... Integrationskonstt. sind. Es bleibt somit die Integration folgender einzigen Differentialgleichung übrig:

$$3)\quad \begin{cases} \dfrac{d^2 c_1}{dx} = L \cdot {c_1}^{n_1} \cdot (c_1 - a_2 - b_2 x)^{n_2} \ldots - L' (- c_1 + a_1' + b_1' x)^{n_1'} \\ \qquad\qquad \cdot (- c_1 + a_2' + b_2' x)^{n_2'}, \end{cases}$$

in der L, L' Abkürzungen für Konst-verbb. sind.

Nun seien fürs erste die physik.-chem. Grenzbedingungen speziell derart, daß:

$$4)\quad \ldots\ldots\quad b_2 = 0;\quad \ldots b_1' = 0;\quad b_2' = 0 \ldots$$

Dies tritt ein, wenn

$$5)\quad \text{für } x = 0: \frac{dc_1}{dx} = 0,\ \frac{dc_2}{dx} = 0,\ \ldots \frac{dc_1'}{dx} = 0,\ \frac{dc_2'}{dx} = 0 \ldots,$$

also wenn der Rk-zylinder bei $x = 0$ durch eine feste Wand begrenzt ist. Dann tritt in der Differentialgleichung 3) die Variable x nicht mehr explizit auf, und das allgemeine Integral der Gleichung lautet:

$$6)\quad x = \int \frac{dc_1}{\sqrt{M \cdot {c_1}^{1+n_1+n_2+\cdots} - M' \cdot {c_1}^{1+n_1'+n_2'+\cdots} \pm \ldots + b_1 + a_1}},$$

wo M und M' wiederum Konst-verbb. und a_1 sowie b_1 Integrationskonstt. sind. Für unimol. Rkk. ist die Auswertung des Integrals durch Exponentialfunktionen und für bi- und trimol. durch elliptische Funktionen möglich; für höhere Rkk. ist 6) allgemein ein hyperelliptisches Integral erster Gattung.

Digitized by Google

Die genauere Behandlung der unimol. Rk.:

$$A \rightleftarrows B,$$

unter die auch z. B. die Hydratationen zu rechnen sind:

$$A + n\,H_2O \rightleftarrows (A \cdot n\,H_2O),$$

kann besonders zweckmäßig, auch numerisch, mittels der als Hyperbelfunktionen bekannten Verbb. von Exponentialfunktionen erfolgen, was hier jedoch nicht weiter ausgeführt werden soll. Von allgemeinerem Interesse dürften folgende Ergebnisse der Analogie sein.

Der Rk-zylinder, der bei $x = 0$ durch eine feste Wand begrenzt wird, ende bei $x = l$ in einer Lsg., in der die Konzz. c und c' von A bzw. B durch besondere experimentelle Vorrichtungen konstant gehalten werden, so daß außer 5) noch gilt:

7) . . . . . für $x = l : c = \gamma,\ c' = \gamma'$;

dann würde, wenn γ und γ' nicht im gewöhnlichen chem. Gleichgewichte sind: $k \cdot \gamma \neq k' \cdot \gamma'$,

diese Störung auch im Innern des Zylinders ihre Wirkung zeigen; die Konzz. c und c' werden mit x variieren, und zwar so, daß das gewöhnliche Massenwirkungsgesetz $k \cdot c = k' \cdot c'$ an keiner Stelle erfüllt ist. Ist dagegen γ und γ' im Gleichgewicht:

$$k \cdot \gamma = k' \cdot \gamma',$$

so herrscht im ganzen Zylinder dieses selbe gewöhnliche Gleichgewicht mit homogener Stoffverteilung:

$$c = \gamma,\ c' = \gamma'.$$

Ferner sei noch der Fall betrachtet, daß der Zylinder außer bei $x = 0$ auch bei $x = l$ durch eine feste Wand abgeschlossen ist, so daß also außer 5) noch gilt:

8) . . . . . für $x = l : \frac{dc}{dx} = 0,\ \frac{dc'}{dx} = 0.$

Hier ergibt sich, daß im stationären Zustand die Stoffe mit konstanter Konz., und zwar dem gewöhnlichen Massenwirkungsgesetz entsprechend verteilt sind. Bemerkt sei, daß diese allgemeinen Ergebnisse wahrscheinlich für Rkk. beliebiger Ordnung gelten; doch ist die allgemeine Unters. schwierig, weil sie nur unter Benutzung der elliptischen bzw. Abelschen Funktionen durchzuführen ist.

Jetzt werde das Problem der Integration von 3) unter der Voraussetzung allgemeiner Grenzbedingungen betrachtet, bei denen also die Konstt. $b_2, \ldots\ b_1',\ b_2' \ldots$ nicht verschwinden.

Für unimol. Rkk. ist das Integral ohne irgendwelche Einschränkung auch hier mittels Hyperbelfunktionen ausführbar; doch sei nur folgendes spezielles Resultat von besonderem Interesse wieder-

Digitized by Google

gegeben. Endet der Rk-zylinder bei $x = 0$ in beständig rein erhaltenem Wasser und bei $x = l$ in einer Lsg., in der c und c' künstlich konstant gehalten werden und zwar im gewöhnlichen Gleichgewicht

$$9) \quad \begin{cases} \text{für } x = 0 : c = 0, \quad c' = 0, \\ \text{„ } x = l : c = \gamma, \quad c' = \gamma', \quad k \cdot \gamma = k' \cdot \gamma', \end{cases}$$

so sind c und c' einfach dem Abstande x proportional, jedoch so, daß trotz der räumlichen Variation der Konzz. das gewöhnliche Massenwirkungsgesetz $k \cdot c = k' \cdot c'$ in jedem Raumelement gilt. Dieser Spezialfall dürfte sich verhältnismäßig gut für eine experimentelle Prüfung eignen. Er ist das Gegenstück zu einem Fundamentalversuch der Diffusionstheorie von A. Fick. Dieser ließ NaCl in einem vertikalen Zylinder von der Länge l diffundieren, der oben bei $x = l$ in reinem Wasser endete und unten bei $x = 0$ eine beständig gesättigt erhaltene Lsg. des Salzes enthielt; die Konz. hing im stationären Zustande ebenfalls linear von x ab.

Für Rkk. zweiter und höherer Ordnung ist die Differentialgleichung 3) bei allgemeinen Grenzbedingungen nicht mehr elementar integrierbar, auch nicht bei Benutzung der klassischen Transzendenten, wie der elliptischen und der Abelschen; dies geht aus neueren Unterss. von H. Painlevé hervor.

Läßt man auch nicht umkehrbare Rkk. zu, für die also gilt: $k' = 0$, so gibt es noch einen wichtigen integrablen Fall, die allgemeine nicht umkehrbare Diss.:

$$n \cdot A \longrightarrow n_1' \cdot A_1' + n_2' \cdot A_2' + \ldots;$$

das Integral gehört dem Typus der Gleichung 6) an.

Die Gleichungen des nicht stationären Vorganges (siehe die nachstehende Gleichung 10) lassen sich allgemein kaum behandeln. Für zwei Rk-typen werden sie jedoch linear und daher ähnlichen Methoden zugänglich, wie die Fouriersche Gleichung, nämlich für die unimol. Rk. $A \rightleftarrows B$ und für folgende Gattung nicht umkehrbarer Diss.: $A \longrightarrow n_1' \cdot A_1' + n_2' \cdot A_2' + \ldots$ Zum Schlusse werde die allgemeinere Annahme zugelassen, daß die Temp. T im System räumlich variiere. Dann gehorcht

$$10) \quad \begin{cases} -\frac{\partial c_1}{\partial t} = k \cdot c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \ldots - k' \cdot c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \ldots - D_1 \cdot \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} \\ -\frac{\partial c_2}{\partial t} = \frac{n_2}{n_1} (k \cdot c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \ldots - k' \cdot c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \ldots) - D_2 \cdot \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ +\frac{\partial c_1'}{\partial t} = \frac{n_1'}{n_1} (k \cdot c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \ldots - k' \cdot c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \ldots) + D_1' \cdot \frac{\partial^2 c_1'}{\partial x^2} \end{cases}$$

Digitized by Google

bereits die reine Diffusion nicht mehr der gewöhnlichen Fourierschen Gleichung; es ist vielmehr die Differentialgleichung für räumlich variables D_1 anzusetzen, da D_1 von T und somit mittelbar von dem Orte abhängt. Also hat man (es mögen hier nur immer die für die x-Achse spezialisierten Gleichungen angegeben werden):

11) . . . . . $\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x}\right)$.

Im übrigen möge nur noch die Endform des Ansatzes für die chem. Kinetik bei Berücksichtigung eines Temp-gefälles angegeben werden:

12) . . $\begin{cases} -\frac{\partial c_1}{\partial t} = k \cdot {c_1}^{n_1} \cdot {c_2}^{n_2} \ldots - k' \cdot {c_1}'^{n_1'} \cdot {c_2}'^{n_2'} \ldots \\ \qquad -\frac{d D_1}{d T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{\partial c_1}{\partial x} - D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}. \end{cases}$

Die Annahme $\frac{\partial c_1}{\partial x} = 0$, d. h. daß die Konz. von A_1 räumlich konstant ist, reduziert die Gleichnng offenbar auf das gewöhnliche Massenwirkungsgesetz, die Bedingungen $\frac{d D_1}{d T} = 0$, d. h. daß der Diffusionskoeff. von der Temp. unabhängig ist, oder $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$, d. h. daß die Temp. räumlich konstant ist, führen dagegen auf das oben behandelte Diffusionsmassenwirkungsgesetz zurück."

Die Rolle des Lsg-mittels in der chem. Kinetik ist schon mehrfach diskutiert worden, ohne daß der Einfluß desselben aber bisher eindeutig erkannt werden konnte. H. von Halban[1] hat sich jetzt diesem Problem zugewendet[1], hat den Zerfall des Triäthylsulfinbromids in versch. Lsg-mitteln untersucht und gefunden, daß der Zerfall meist als ungestörte Rk. erster Ordnung verläuft. Die bisher untersuchten Lsg-mittel scheiden sich deutlich in zwei Gruppen, je nachdem sie hydroxylhaltig sind oder nicht. Innerhalb jeder dieser Gruppen, besonders der zweiten, ist die Variation der Gschw. klein. Eine Beziehung zu den physik. Eigenschaften der Lsg-mittel, besonders zur DC, besteht nicht. Die Temp-abhängigkeit der Rk. läßt sich sehr genau durch die Arrheniussche Formel $\frac{d \ln K}{d T} = \frac{A}{T^2}$ wiedergeben. Die Konst. A ist sehr hoch und hängt stark vom Lsg-mittel ab. Einige mit p-Bromphenyldimethylallylammoniumbromid ausgeführte Versuche haben gezeigt, daß dort die Abhängigkeit der

1) Z. physik. Chem. **67**. 129.

Digitized by Google

Zerfallsgeschw. vom Lsg-mittel ungefähr dieselbe ist wie beim Triäthylsulfinbromid. Auch hier ist die Temp-abhängigkeit der Zerfallsgschw. sehr groß. Die Temp-abhängigkeit der Bildungsgschw. ist dagegen sehr klein.

Es läßt sich bisher noch keine allgemeine Beziehung zwischen Lsg-mittel und Rk-gschw. aufstellen. Eine solche ist nur zu erwarten, wenn es gelingt, den gleichgewichtsverschiebenden und den rein kinetischen Einfluß des Lsg-mittels voneinander zu trennen. Indem das Lsg-mittel das Gleichgewicht verschiebt, ändert es den Quotienten der beiden Rk-gschw-konstt. Es läßt sich nicht im voraus sagen, wie sich diese Änderung auf die beiden Konstt. verteilen wird. Keinesfalls ist es aber statthaft, den Einfluß eines Lsgmittels als einen rein katalytischen aufzufassen, wenn nicht nachgewiesen ist, daß eine Gleichgewichtsverschiebung nicht stattfindet. Findet aber eine solche statt, so kann im allgemeinen für die beiden Gegenrkk. nicht dieselbe Beziehung zu den Eigenschaften des Lsgmittels bestehen. Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Unters. des Zusammenhanges zwischen Rk-gschw. und Lsg-mittel auch die Lsll. der entstehenden und verschwindenden Stoffe zu berücksichtigen sind.

Frühere Unterss. über die Gschw. der Rk. zwischen Ferricyankalium und Jodkalium, sowie über die Stromspannungskurven in Ferricyan-Ferrocyangemischen hatten ergeben, daß diese Rk. unter geeigneten Bedingungen mit meßbar langsamer Gschw. verläuft. Betrachtet man die beiden elch. miteinander gekoppelten Vorgänge: 1. $J' + \oplus \rightleftarrows J$ und 2. $Fe\,Cy_6''' + \ominus \rightleftarrows Fe\,Cy_6''''$, in die sich diese Rk. zerlegen läßt, so war zu erwarten, daß wenigstens einer dieser Teilvorgänge langsam verlaufen und dadurch die Langsamkeit der Gesamtrk. bedingen müsse. Der Vorgang 1 konnte hierfür nicht in Betracht kommen, da die oft beobachtete Unpolarisierbarkeit der Jodelektrode seine hohe Gschw. sicher erweist. Dagegen ließ sich durch Polarisationsmessungen an der Ferrocyan-Ferricyanelektrode zeigen, daß der zweite Teilvorgang verhältnismäßig langsam sich abspielt, wenn man z. B. Ag oder Au als Elektrodenmaterial benutzt. Indessen erwies sich eine Pt-Elektrode als unpolarisierbar. Das Pt steigert demnach die Gschw. des zweiten Teilvorganges, und weiter konnte gezeigt werden, daß sich diese Wirkung nicht auf den Teilvorgang beschränkt, sondern daß das Platin auch die Fähigkeit besitzt, die Gesamtrk. zwischen Ferricyankalium und Jodkalium katalytisch zu beschleunigen. Hiermit war die Vermutung, daß die Gschw. chem. Rkk. aus der Gschw. ihrer Teilvorgänge beurteilt werden könne, auch experimentell äußerst wahrscheinlich gemacht worden.

Digitized by Google

Indes war das damals beigebrachte Material nicht genügend, um einem derartigen Schluß allgemeinere Bedeutung zu geben, zumal da die Polarisationsversuche an Ag-Elektroden wenig beweisend sind, indem sich dies Metall beim Polarisieren in Ferrocyan-Ferricyangemischen mit einer braunen Haut überzieht. G. Just hat daher in Gemeinschaft mit W. Berezowsky [1] weitere Versuche über Stromspannungskurven an Ferrocyan-Ferricyanelektroden angestellt, um zu zeigen, daß der Einfluß der versch. Metalle auf die Polarisierbarkeit, also auf die Gschw. des einen Teilvorganges, mit ihrer katalytischen Wirkung auf die Gesamtrk. zwischen Ferricyankalium und Kaliumjodid parallel geht.

Sämtliche Polarisationsversuche wurden in Lsgg. ausgeführt, welche 0,05 mol-normal sowohl an Ferri- als auch an Ferrocyankalium und außerdem 0,1 n an KOH waren. Während der Versuche wurde durch die Lsg. ein H_2-Strom geleitet und stark gerührt. Die zur Abnahme der Potentiale von der unter Strom stehenden Elektrode dienende Haber-Luggin sche Kapillare war mit 0,1 n KOH gefüllt. Versuchstemp.: ungefähr 20°. Als Elektroden wurden Pt-, Au- und Cr-Elektroden benutzt, die vor Benutzung abgeschmirgelt und mit Fließpapier abgerieben wurden.

Es ergab sich, daß sowohl anodisch wie kathodisch Pt am schwächsten, Au etwas stärker und Cr bei weitem am stärksten polarisierbar ist. Bei Au sowohl wie bei Pt konnten zwei chem. versch. Oberflächenzustände: ein schwach polarisierbarer, offenbar durch Oxydation bedingter, und ein stark polarisierbarer, durch reduzierende Vorbehandlung erzeugter, unterschieden werden. Es wurde dann noch qualitativ die katalytische Beschleunigung der Rk. zwischen Ferricyankalium und KJ durch die drei Metalle geprüft, indem gleiche Volumina einer 0,025 n K_3FeCy_6- und einer 0,5 n KJ-Lsg. gemischt und nach Zusatz von etwas Stärkelsg. mit soviel $Na_2S_2O_3$-Lsg. versetzt wurden, daß die Lsg. nach genau 5 Minuten Jod ausschied. Von diesen Mischungen wurden einige ccm in Reagensgläser gebracht, in denen sich die schon oben benutzten Elektroden aus Pt, Au und Cr befanden. Nun trat die Jodausscheidung nach Umschütteln in Ggw. von Pt schon nach 45 bis 55 Sekunden, von Au nach 2,5 Minuten, von Cr nach 5 Minuten ein. Demnach wirken Au und Pt beschleunigend, während Cr ohne Einfluß ist. Die Fähigkeit, katalytisch zu beschleunigen, geht bei diesen Metallen also parallel mit ihrer Polarisierbarkeit in den Ferro-Ferricyanidgemischen.

1) Z. f. Elektroch. **15**. 297.

Digitized by Google

Einen schönen Beitrag zur Kenntnis der Kinetik der schnellen chem. Rkk. sowie der Ionenrkk. hat D. Reichinstein[1] geliefert. Er geht von dem besonderen Falle aus, daß eine Ag-Elektrode anodisch in KCN-Lsg. behandelt wird. Die Tatsache, daß die elektrische Rk., d. h. die Überführung der Ag-Atome in den Ionenzustand, viel schneller als alle denkbaren chem., einschließlich der Ionenrk. verläuft, kann sich hier nur so äußern, daß nach dem Stromschlusse die Ag-Ionen an der Elektrode sich anhäufen werden; dabei wächst aber der Umsatz des Vorganges: $Ag^{\cdot} + 2CN' \rightarrow Ag(CN)_2'$. Das Steigen der Silberionenkonz. wird so lange vor sich gehen, bis schließlich durch den Strom soviel Ag-Ionen gebildet werden, wie durch die Ionenrk. weggenommen werden. Das Steigen der Polarisationsspannung, das mit dem Wachsen der Ag-Ionenkonz. verbunden ist, hört jetzt auf: die Polarisationsspannung hat ihren stationären Wert erreicht. Aus dieser Überlegung ist ohne weiteres ersichtlich, daß der stationäre Polarisationswert nur bei Gleichstrom erreichbar ist; ist aber die Stromamplitude eine Zeitfunktion, so kann nur von den Momentwerten der Polarisationsspannung gesprochen werden. Es sei nun x die gesamte Ag-Ionenkonz., die bis zur Zeit t vom Strome gebildet ist; x_1 die Ag-Ionenkonz., die bis zur Zeit t von den CN-Ionen komplex gebunden ist; $c - x - x_1$ die Ag-Ionenkonz., die sich zur Zeit t an der Elektrodenoberfläche befindet; k_0 die Gschw-konst. der Rk. $Ag^{\cdot} + 2CN' = Ag(CN)_2'$; $i_{(t)}$ sei eine variabele Stromstärke und π die Polarisationsspannung. Nun ergibt sich $dx_1 = k_0 (x - x_1) dt$, und da $dc = dx - dx_0$ und $dx = k \cdot i_{(t)} \cdot dt$, wo k ein Proportionalitätsfaktor ist, so folgt $dc = (k \cdot i_{(t)} - k_0 \cdot c) \cdot dt$, woraus durch Integration:

$$c = e^{-k_0 \cdot t} [\Sigma + \int_0^t e^{k_0 \cdot t} \cdot k \cdot i_{(t)} \cdot dt],$$

wo Σ die Integrationskonst. ist, die mit den Anfangsbedingungen $t = 0$ und $c = 0$ ebenfalls gleich 0 wird. Wir erhalten also

$$c = k \cdot e^{-k_0 \cdot t} \int_0^t e^{k_0 \cdot t} \cdot i_{(t)} \cdot dt.$$

Betrachtet man den besonderen Fall, daß $i_{(t)} = i =$ konst. wird, so geht die allgemeine Gleichung über in

$$c = \frac{k \cdot i}{k_0} [1 - e^{-k_0 \cdot t}].$$

Wird z. B. die Konz-kette Ag | $AgNO_3$ | Diaphragma | KCN | Ag mit einem Gleichstrome, der die Zelle in der Pfeilrichtung passiert,

1) Z. f. Elektroch. 15. 735.

Digitized by Google

behandelt, so gilt für die Polarisationsspannung der Zelle bekanntlich: $\pi = RT \cdot \ln \frac{c_0}{c}$, wo c_0 die $Ag^{\cdot}$-Konz. der $AgNO_3$-Lsg. und c die in jedem Momente an der rechten Seite der Kette herrschende $Ag^{\cdot}$-Konz. ist. Die Verb. der beiden letzten Gleichungen gibt:

$$\pi = RT \cdot \ln \frac{c_0}{\frac{k \cdot i}{k_0}(1 - e^{-k_0 \cdot t})},$$

d. h.: die Polarisationsspannung ist eine Zeitfunktion; sie verläuft nach dem Stromschluß logarithmisch-exponential; sie nähert sich dabei einem asymptotischen Werte, der desto schneller erreicht wird, je größer die Rk-gschw-konst. ist. Bezeichnet man den asymptotischen Wert mit π_0, so ist

$$\pi_0 = RT \cdot \ln \frac{c_0 \cdot k_0}{k \cdot i}.$$

Bei Kenntnis der Konstt. k läßt sich die Gschw-konst. k_0 hieraus berechnen.

Um k_0 ohne Kenntnis von k zu erhalten, sucht **Reichinstein** eine neue Beziehung der erörterten Größen auf, nämlich das Abklingen der Polarisationsspannung nach dem Unterbrechen des Stromes. Man denke den Strom unterbrochen, nachdem die Ag-Elektrode sehr kurze Zeit in KCN-Lsg. anodisch behandelt worden ist. Falls das Verschwinden der durch den Stromstoß gebildeten Ag-Ionen nur durch die Rk. $Ag^{\cdot} + 2\,CN' = Ag(CN)_2'$ geschieht, d. h. wenn die Diffusion dabei keine wesentliche Rolle spielt, und falls die CN'-Konz. immer sehr viel größer als die $Ag^{\cdot}$-Konz. ist, dann hat der Vorgang einen monomol. Verlauf und es ist $\frac{dx}{dt} = (a - x)\,k_0$, wo a die Anfangskonz. der Ag-Ionen, x die Konz. zur Zeit t ist; falls der Stromstoß sehr kurz ist, kann a gleich der $Ag^{\cdot}$-Konz. nach dem Stromunterbrechen gesetzt werden. Da demnach $a - x = \frac{a}{e^{k_0 \cdot t}}$ und $c = a - x$ ist, so folgt für die Polarisationsspannung:

$$\pi = RT \cdot \ln \frac{c_0 \cdot e^{k_0 \cdot t}}{a} = RT \cdot \ln \frac{c_0}{a} + RT \cdot k_0 \cdot t.$$

Falls also das Abklingen der Ionenkonz. an der Elektrodenoberfläche nach dem Unterbrechen des Stromes nach einer monomol. Rk. vor sich geht, verläuft die Polarisationsspannung als geradlinige Zeitfunktion.

Wenn die Rk. aber bimol. ist, so ergibt sich

$$k_0 = \frac{1}{a - b} \cdot \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{(a - x) \cdot b}{(b - x) \cdot a}, \text{ und da } c = a - x,$$

Digitized by Google

folgt schließlich für die Polarisationsspannung:

$$\pi = RT \cdot \ln \left[\frac{c_0 \left(1 - \frac{b}{a} \cdot e^{-k_0 \cdot t\,(a-b)}\right)}{a-b} \right].$$

Hat also das Abklingen der Konz. der durch den Stromstoß gebildeten Ionen nach dem Unterbrechen des Stromes einen bimol. Verlauf, so verläuft die Polarisationsspannung als eine logarithmisch-exponentiale Zeitfunktion; sie nähert sich dem asymptotischen Werte um so schneller, je größer der Gschw-koeff. ist. Ist b, die Anfangskonz. von CN′, sehr groß gegen a, so wird das Glied $\frac{b}{a} \cdot e^{-k_0 \cdot t\,(a-b)}$ sehr groß gegen 1 werden und π wird etwa geradlinig mit der Zeit verlaufen.

Das Abklingen der Konz. der durch den Strom gebildeten Ionen, sowie das Abklingen der Konz. der Entladungsprodukte wurde von

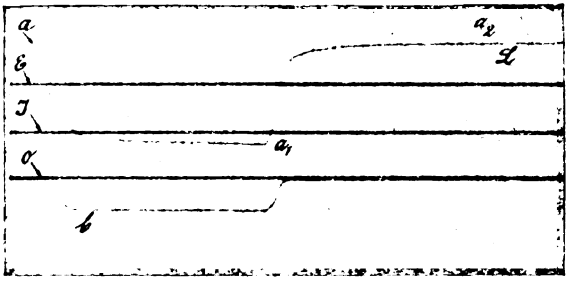


Fig. 8.

Reichinstein mit Hilfe eines Oszillographen untersucht. Die Versuchsanordnung muß im Original eingesehen werden. Fig. 8.

Als Beispiel sei die Unters. der Gschw. der Rk.

$$Ag^{\cdot} + 2\,CN' \rightarrow Ag\,(CN)_2'$$

an der Hand des mit dem Duddellschen Oszillographen erhaltenen Diagramms wiedergegeben. Durch die Zelle

$$Cu \mid 1\text{ n }CuSO_4 \mid \text{Diaphragma} \mid 4\text{ n }KCN \mid Ag$$

wurde ein Strom in der Richtung des Pfeiles geschickt. Es bedeutet a die Spannung der Zelle. Sie fällt nach dem Stromschluß bis auf a_1. Bei a_1 wird der Strom unterbrochen. Jetzt fällt nach und nach die Konz. der Ag-Ionen und die Spannung erreicht bei a_2 ihren maximalen Wert. Es bedeutet E die Eichungslinie der Spannung gleich 32,5 mm = 0,80 Volt. Demnach ist 1 mm = 0,0246 Volt. J ist die Eichungslinie der Stromstärke, gleich 10,5 mm = 0,10 Amp., so daß 1 mm = 0,0095 Amp. ist. b ist die Kurve des Stromes, der die

Digitized by Google

Zelle passiert. Aus den Abständen von b und J läßt sich die Stromdichte zu 0,08 Amp. pro 3 qcm berechnen. Zwischen zwei Lichtunterbrechungen L ist 144,0 mm = 0,033 Sekunde, 1 mm also = 0,000230 Sekunde. Der Stromdurchgang dauerte also 0,0147 Sekunde. Der asymptotische Polarisationsspannungswert ist aber schon nach 0,005 Sekunde wieder erreicht. Der zeitliche Verlauf der Spannung nach dem Unterbrechen des Stromes ergibt sich aus folgender Tabelle:

Zeit nach dem Unterbrechen des Stromes in Sekunden	Spannung der Zelle in Volt
0,000765	0,713
0,00204	0,738
0,00331	0,743
0,00714	0,750.

Eine Berechnung der Gschw-konstt. wurde nicht durchgeführt. Immerhin ergibt sich, daß die Diffusion bei diesen und ähnlichen Rkk. keine Rolle spielt, daß es sich nur um Ionengeschww. handelt.

Nach einer Theorie von H. Euler steht die Rk-gschw. mit der Konz. der Ionen der reagierenden Stoffe im engsten Zusammenhange. Er will u. a. auch den Einfluß der Temp. auf die Rk-gschw. auf die Änderung der Diss. mit der Temp. zurückführen und stellt in Gemeinschaft mit Beth af Ugglas[1] Versuche in dieser Richtung an. Sie bestimmen die äqu. Leitf. der Salicylsäure in 80proz. Alkohol bei versch. Tempp.

v	0°	18°	30°
0,10	0,4650	0,8229	1,111
0,05	0,6618	1,175	1,579
0,01	1,490	2,638	3,581
∞	35,15	61,5	82,7.

Die hieraus berechneten Diss-konstt. ändern sich mit der Temp. nur wenig, weniger als bei Wasser. In 80proz. Alkohol ist Salicylsäure rund 50mal schwächer als in Wasser. Es wurde dann die Hydrolyse des Anilinsalisylats in 80proz. Alkohol ebenfalls durch Leitf. ermittelt und die Diss-konst. des Anilins zu $K_A = 4 \cdot 10^{-12}$ berechnet, während sie in Wasser $3 \cdot 10^{-10}$ beträgt. Der nicht hydrolysierte Anteil des Anilinsalicylats $1 - x$ beträgt bei 0° 0,73, bei 18° 0,57 und bei 30° 0,51.

Es wurden dann drei Versuche über die Salzbildung von Aldehyden ausgeführt, aus denen sich die Diss-konstt. des Benzaldehyds

1) Z. physik. Chem 68. 498.

Digitized by Google

zu $1{,}2 \cdot 10^{-10}$, des p-Nitrobenzaldehyds zu $2{,}5 \cdot 10^{-15}$ und der Glukose zu $1{,}4 \cdot 10^{-14}$ ergibt.

Einige Versuche, die Gschw. der Salzbildung aus Anilin und Salicylsäure durch Messung der Änderung der Leitf. bei tieferen Tempp. zu verfolgen, ergaben kein eindeutiges Resultat, obwohl die Verhältnisse hier günstiger lagen wie bei den entsprechenden Versuchen von Abegg und Neustadt.[1] Auch Gschw-messungen zwischen Phenolphtalein und Natronlauge bei -50^0 waren erfolglos. Dabei ergab sich aus den Leitf-messungen, daß das Phenolphtaleinanion unzweifelhaft zweibasisch ist. Die rote Farbe stark alkoholischer Lsgg. von Phenolphtaleinsalzen vertieft sich bei steigender und verblaßt bei sinkender Temp.

Die Unabhängigkeit von zwei in demselben homogenen System nebeneinander sich abspielenden Rkk. hat Kozo Ikawa[2] an der gleichzeitigen Verseifung mehrerer Ester nachgewiesen. Verseift man z. B. Methylacetat von der Anfangskonz. a_1 und der Gschw-konst. k_1 in Ggw. von Salzsäure bestimmter Konz., so ist die nach Verlauf der Zeit t abgespaltene Säuremenge, in diesem Falle also Essigsäure, gleich $x_1 = a_1 (1 - e^{-k_1 \cdot t})$. Für einen zweiten Ester, z. B. Äthylacetat, ist entsprechend $x_2 = a_2 (1 - e^{-k_2 \cdot t})$. Verseift man ein Gemisch beider Ester, so muß die insgesamt abgespaltene Säuremenge sein: $x = x_1 + x_2 = a_1 (1 - e^{-k_1 \cdot t}) + a_2 (1 - e^{-k_2 \cdot t})$.

Diese Gleichung konnte an Gemischen von Methyl- und Äthylacetat und von Äthylacetat und -butyrat bestätigt werden.

Die Unabhängigkeit der Verseifungsgschw. versch. Ester ist übrigens nicht nur dann vorhanden, wenn die zu verseifenden Estergruppen sich an versch. Molekülen befinden, sondern unter gewissen Bedingungen auch, wie Julius Meyer[3] fand, wenn sich diese Estergruppen an demselben Molekül befinden, aber sich nicht gegenseitig beeinflussen.

Eine Formel für die autokatalytische Wirkung der Essigsäure bei der Verseifung des Methylacetats leitet Kozo Ikawa[4] ab. Da Essigsäure ein schwacher Elektrolyt ist, so ist mit genügender Annäherung der Diss-grad α bei kleinem α gleich $\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$, wo K die Diss-konst. der Essigsäure und c die Konz. ist. Außerdem gilt in

1) Jahrb. Elch. **15**. 220 (1908).
2) Mem. Coll. Eng. Kyoto **1**. 375.
3) Z. physik. Chem. **66**. 81; **67**. 257.
4) Mem. Coll. Eng. Kyoto **1**. 320.

Digitized by Google

diesem Falle die Beziehung, daß die spez. Leitf. $\varkappa$ proportional der Quadratwurzel aus der Konz. ist: $\varkappa = \text{konst.} \sqrt{c}$. Unter Benutzung dieser Beziehungen geht die bekannte monomol. Gschw-gleichung $k' = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{b}{b-x}$, wo b die Anfangskonz. des Methylacetats und k' die Gschw-konst., die der Wasserstoffionenkonz. proportional ist, bedeutet, über in

$$k \cdot \sqrt{K(a+b)} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{(\varkappa_\infty - \varkappa_0)(\varkappa_x + \varkappa)}{(\varkappa_\infty + \varkappa_0)(\varkappa_\infty - \varkappa)},$$

wo a die Anfangskonz. der freien katalysierenden Essigsäure, $a+b$ ihre Konz. am Schluß des Versuches, $\varkappa_0$ die spez. Leitf. der Lsg. am Beginn, $\varkappa$ dieselbe zur Zeit t und $\varkappa_\infty$ am Schluß des Versuches ist. Es ist als $\varkappa_\infty$ proportional $\sqrt{a+b}$, $\varkappa_0$ proportional $\sqrt{a}$ und k proportional $\sqrt{a+x}$. Die abgeleitete Gleichung konnte mit befriedigender Annäherung bestätigt werden.

Die Gschw. chem. Rkk. aus der Dichteänderung der flüssigen Systeme hat A. Benrath[1] zu bestimmen gesucht. Die spez. Gewichte der Lsgg. wurden nach bestimmten Zeiten t auf pyknometrischem Wege bei 25° gemessen. Es ergab sich, daß die Änderung der Dichte der Systeme (Rohrzuckerinversion, Katalyse von Methylacetat und Äthylacetat, Esterbildung) der Konz-änderung proportional verläuft. In den untersuchten Systemen geht die Rk. unter Dilatation oder Kontraktion vor sich, je nachdem die Anzahl der aufgelösten Moleküle sich verringert oder vermehrt. Vergrößerung des äußeren Druckes und Auflsg. indifferenter Stoffe, die den inneren Druck vergrößern, beschleunigen Rkk., die unter Kontraktion, und verlangsamen solche, die unter Dilatation verlaufen.

Über die Störungen bei Messungen chem. Rk-gschww., bei denen sich Gase aus Fll. entw., infolge von Übersättigung diskutieren J. C. Cain und Fr. Nicoll[2] und V. H. Veley[3], ohne daß aber etwas Wesentliches und Entscheidendes dabei herauskommt.

Gasreaktionen. — Auf diesem Gebiete liegen keine bemerkenswerten Arbeiten vor. D. L. Chapman hat sich in Gemeinschaft mit P. S. Mc Mahon[4] mit den Faktoren beschäftigt, welche die Gschw. der Vereinigung von Wasserstoff und Chlor beeinflussen. Nach Roscoe und Bunsen wird die Rk-gschw. durch einen Überschuß

1) Z. physik. Chem. **67**. 501.
2) Proc. Chem. Soc. **24**. 282.
3) Chem. N. **99**. 174.
4) J. Chem. Soc. **95**. 135.

Digitized by Google

der Komponenten herabgesetzt. Im Gegensatz dazu finden aber die Vff., daß die verzögernde Wirkung auf die Ggw. von Sauerstoff oder von Chlorstickstoff zurückzuführen ist. Eine Erklärung glauben die Vff. in der Annahme zu finden, daß diese beiden Substanzen mit Chlorwasserstoff unter Rückbildung von Chlor zu reagieren vermögen, eine Annahme, die aber kaum stichhaltig sein dürfte.

Eine eingehendere Unters. des Einflusses des Sauerstoffes[1] zeigte, daß die Salzsäurebildung in reinem, feuchtem, elektrolytisch gewonnenem Chlorknallgas der Sauerstoffmenge umgekehrt proportional ist. Durch Extrapolation gelangt man für absolut sauerstofffreies Chlorknallgas zu unendlich großer Rk-gschw. Bezeichnet man mit S die Lichtempfindlichkeit des untersuchten Chlorknallgases, so ist $[O_2] \cdot S = \text{konst.}$ Je mehr O_2, desto geringer also die Rk-gschw. Stickstoff ist ohne Einfluß.

In einer dritten Abhandlung[2] beschäftigten sich die Vff. noch mit dem Einflusse gasförmiger Stickoxyde. Stickoxydul ist ohne Wirkung auf die Vereinigung von Chlorknallgas und dient dann nur als Verd-mittel. Stickoxyd hingegen hemmt sehr deutlich. Diese Hemmung ist auf eine chem. Rk. zurückzuführen, da sich ein braunes Gas, wahrscheinlich Stickstoffdioxyd bildet, indem das Chlor in Ggw. von Wasserdampf oxydierend auf das Stickoxyd einwirkt. Das entstandene NO_2 wird von dem Chlorwasser allmählich absorbiert, worauf sich der alte Wert der Rk-gschw. in Chlorknallgas wieder einstellt.

Das Verhalten der drei verzögernd wirkenden Stoffe O_2, NCl_3 und NO bzw. NO_2 läßt sich durch die Annahme erklären, daß sie an einer chem. Rk. teilnehmen, bei der die vom Chlor absorbierte Lichtenergie teilweise in anderer Weise verbraucht wird.

Anorganische Reaktionen in Lösungen. — Auch aus diesem Gebiete ist in diesem Berichtsjahre nur wenig vorzutragen. Bei einer Unters. über komplexe Ferriverbb. hat sich P. Pascal[3] in wenig eingehender Weise auch mit den Oxydationsgschww. einiger Ferrosalze beschäftigt. Er setzt die Oxydationsgschw. des Ferrosulfats bei 0° gleich 1. Dann ist die des Ferrometaphosphats gleich 450, die des Ferrooxalats gleich 5500 und die des Ferropyrophosphats gleich 7000. Die Oxydationsgschw. dieser Ferrokomplexe wird durch jeden Zusatz, der den Komplex zu zerstören geeignet ist, aufgehoben. Eine genauere Unters. dieser Verhältnisse wäre ganz angebracht.

---

1) J. Chem. Soc. **95**. 959.
2) Ib. **95**. 1717.
3) Ann. chim. phys. [S] **16**. 520.

Digitized by Google

A. Skrabal hat seine Unterss.[1] über die unterhalogenigen Säuren und die Hypohalogenite fortgesetzt[2] und die Kinetik der Hypobromite in schwach alkalischer Lsg. studiert. Der Zerfall der Hypobromite in Bromid und Bromat wurde bei kleiner, aber konst. OH-Ionenkonz. kinetisch untersucht. Die Rk. ist in bezug auf das Hypobromit zweiter Ordnung. Verminderung der OH-Ionenkonz. erhöht die Gschw. des Vorganges. Elektrolyte beschleunigen die Rk., und zwar ist die beschleunigende Wirkung der Bromide größer als die der übrigen Elektrolyte. Der ganze Vorgang läßt sich durch die Gleichung $-\frac{d[HBrO]}{dt} = [H'](Br'] + e[E]) \cdot K[HBrO]^2$ wiedergeben, wo $[E]$ die Elektrolytkonz., e und K aber Konstt. sind. Die Elektrolytwirkung ist sehr angenähert der Anzahl der Ionenladungen proportional, im übrigen aber von der Natur der Elektrolyten unabhängig.

Organische Reaktionen in Lösungen. — Die Eigenschaft vieler Veröffentlichungen, sich häufig nicht ganz eindeutig unter ein Stichwort bringen zu lassen, tritt besonders in diesem Kapitel hervor. Da es bisher nur sehr wenige chem. Rkk. gibt, deren Gschw. sich in Abwesenheit von Katalysatoren untersuchen läßt, so müßte der allergrößte Teil der Arbeiten aus dem Gebiete der chem. Rk-gschw. in das Kapitel „Katalyse“ gebracht werden. Aber sehr häufig tritt das Wesen und der Einfluß des Katalysators vor andern Eigenschaften des betrachteten Systems so weit zurück, daß man die Rk. besser in einem anderen Abschnitte ohne Rücksicht auf die Anwesenheit der katalytisch wirkenden Stoffe bringt. Von diesem Gesichtspunkte aus ist daher die Einordnung der rk-kinetischen Veröffentlichungen zu betrachten.

A. Findlay und E. M. Hickmans[3] haben in Fortsetzung einer früheren Arbeit[4] den Einfluß von Oxy- und Alkoxygruppen auf die Verseifungsgschw. org. Ester untersucht. Die Verseifungen wurden bei 25° in Wasser (K_W) und in 30 proz. Alkohol (K_A) vorgenommen. Die Messung des Fortschrittes der Verseifung erfolgte durch Bestimmung der Änderung der Leitf. der Lsg. nach der von Walker[5] vorgeschlagenen Methode. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten.

---

1) Jahrb. Elch. **14**. 176 (1907).
2) W. Mon. **30**. 51.
3) J. Chem. Soc. **95**. 1004.
4) Ib. **82** 747 (1905).
5) Jahrb. Elch. **13** 122 (1906).

Digitized by Google

Substanz	K_W	K_A
Glykolsäureäthylester	75	54
Milchsäureäthylester	63,5	38
α-Oxy-β-phenylpropionsäureäthylester . . .	40,1	27
γ-Oxy-γ-phenylbuttersäureäthylester	[16,5]	11
Phenylpropionsäureäthylester	[6,9]	3,05
Propionsäureäthylester	5,3	2,4
β-Oxy-β-phenylpropionsäureäthylester . . .	[4,9]	3,3
Phenylessigsäuremethylester	27,4	11,2

Einige Ester sind in Wasser so schwer lsl., daß ihre Verseifungsgschw. nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte. Dann wurde K_W aus den K_A-Werten extrapoliert. Diese etwas unsicheren K-Werte sind dann eingeklammert. Bemerkenswert ist, daß sich auch in dieser Unters. kein Parallelismus zwischen Affinitätskonst. der Säuren und Verseifungsgschw. ihrer Ester ergibt. Die Substitution von Phenylgruppen erhöht die Verseifungsgschw., während sie durch Hydroxylgruppen herabgesetzt wird.

M. A. Rosanoff und W. L. Prager haben ihre bereits[1] beleuchteten Studien über Esterifizierung und über Viktor Meyers Esterifizierungsgesetz nun auch noch in deutscher Sprache erscheinen lassen.[2]

Zu dem Problem der sterischen Hinderung, die im großen und ganzen auf eine Verlangsamung der chem. Rk-gschw. hinauszulaufen scheint, bringt auch P. J. Montagne[3] einen Beitrag. Die Rk-fähigkeit eines Benzolkernsubstituenten, der von zwei o-ständigen Gruppen umgeben ist, ist nicht gegen alle Reagentien gleichmäßig herabgesetzt. Dieses versch. Verhalten glaubt Montagne durch die Annahme „erklären“ zu können, daß das Benzolmolekül sich strecken oder auch zusammenschrumpfen kann und dadurch den reagierenden Stoffen den Angriff einmal erleichtern, ein anderes Mal erschweren kann. Die schöne Mechanik dieses Bildes führt leider in das Wesen der sterischen Hinderung bzw. in die Ursachen der Änderung der chem. Rk-gschw. nicht weiter ein.

J. J. Sudborough hat seine Unterss. über die Esterifizierungskonstt. org. Säuren fortgesetzt[4] und in Gemeinschaft mit J. M. Gittins[5]

1) Jahrb. Elch. **15**. 246 (1908).
2) Z. physik. Chem. **66**. 275, 293.
3) Chem. Weekblad **6**. 272.
4) Jahrb. Elch. **14**. 165 (1908).
5) J. Chem. Soc. **95**. 315.

Digitized by Google

und mit M. J. Pr. Davies[1] den Einfluß von Substituenten in den Säuren auf die Esterifizierungskonst. untersucht.

Bei den ungesättigten Säuren ergab sich wie früher, daß eine Doppelbindung in α-β-Stellung stark hemmt, ebenso eine dreifache Bindung an derselben Stelle. Hingegen verläuft die Esterifizierung von β-γ-ungesättigten Säuren etwas schneller als bei den entsprechenden gesättigten Säuren. Liegen die Doppelbindungen noch weiter von der Carboxylgruppe ab, so ist ihr Einfluß auf die Esterifizierungskonst. unmerklich. Ist eine α-β-Doppelbindung mit einer zweiten konjugiert, so wird der vermindernde Einfluß der ersten Doppelbindung etwas verstärkt. Benzoesäure, Cyclohexankarbonsäure und Phenylessigsäure verhalten sich zueinander wie eine α-β-ungesättigte Säure, eine dialkylierte Essigsäure und eine normale höhere Fettsäure. Sudborough und Gittins glauben, daß die geringe Esterifizierungsgschw. der α-β-ungesättigten Säuren die Möglichkeit darbietet, diese Säure neben anderen Säuren zu erkennen und sie sogar von diesen durch fraktionierte Veresterung zu trennen.

Die Veresterungen wurden in absolutem Methylalkohol, der einmal über metallischem Calcium destilliert war, bei 15° ausgeführt und durch Chlorwasserstoff beschleunigt. Die Esterifikationskonstt. wurden dann auf n-HCl umgerechnet

Substanz	K	Substanz	K
Cyclohexankarbonsäure . .	8,49	Brassidinsäure	22,5
Benzoesäure	0,109	Phenyl-β-γ-crotonsäure .	37,1
Phenylessigsäure	21,8	Allylessigsäure	19,6
β-Phenylpropionsäure . .	20,3	Hydrosorbinsäure	30,2
γ-Phenyl-n-buttersäure .	24,7	Phenylpropylidenessigsäure .	0,577
δ-Phenyl-n-valeriansäure .	17,01	Phenyläthylidenpropionsäure	35,5
Furfurylpropionsäure . . .	18,9	Cinnamenylessigsäure . . .	21,0
α-Phenylpropionsäure . .	4,20	Cinnamalessigsäure . . .	0,318
α-Phenylbenzylessigsäure .	1,56	Sorbinsäure	0,320
Undecylensäure	23,0	α-β-Ölsäure	0,569
Ölsäure	23,6	Allozimtsäure	0,383
Elaidinsäure	23,6	Tetrolsäure	0,553
Erucasäure	22,2		

In der nächsten Abhandlung, der vierten aus diesem Gebiete, wird der Einfluß von Methylgruppen auf die Esterifikationskonstt. von Acrylsäuren untersucht, deren Eintritt meistens hemmend wirkt.

1) J. Chem. Soc. **95**. 975.

Digitized by Google

Wenn die Doppelbindung in α-β-Stellung sich befindet, so sinkt die Konst. der Esterifikationsgschw. auch bei den Homologen der Acrylsäure herab. Bemerkenswert ist ferner, daß die cis-Isomeren langsamer als die Transisomeren verestert werden. Die β-β-Dimethylacrylsäure hat eine kleinere Veresterungskonst. als die Tiglinsäure und bildet dadurch eine Ausnahme von den gefundenen Regeln über den Einfluß der Stellung von Substituenten auf die Veresterungsgschw.

Die Versuche wurden wie oben bei 15° in absolutem Methylalkohol in Ggw. von n-HCl ausgeführt oder darauf berechnet.

Substanz	K	Substanz	K
Acrylsäure	3,09?	Trimethylacrylsäure . .	0,0424
Crotonsäure	1,26	Isobuttersäure	33,6
α-Methylacrylsäure . .	0,842	α-Methylbuttersäure . .	12,6
Tiglinsäure	0,408	Isovaleriansäure . . .	12,4
β-β-Dimethylacrylsäure .	0,285	α-β-Dimethylbuttersäure	1,25.
Angelicasäure	0,116		

Mit der Theorie der Esterifizierung org. Karbonsäuren hat sich auch A. Michael[1] beschäftigt. Er weist darauf hin, daß die Reihenfolge der Esterifizierungsgschww. der Säuren in Ggw. von Katalysatoren wie Chlorwasserstoff eine andere sein kann als bei der direkten Veresterung ohne Katalysatoren. Es erscheint ihm unzweifelhaft, daß der die Gschw. bestimmende Faktor in der katalytischen Methode das Affinitätsverhältnis zwischen Katalysator und Säure ist. Da durch den Katalysator eine schnell verlaufende Rk. bedingt ist, so kann augenscheinlich der Einfluß, den die Konstitution der Säure auf die Rk. zwischen Katalysator und Säure ausübt, denjenigen völlig verdecken, welchen sie auf die Rk. zwischen Alkohol und Säure hat. Eine Erklärung der Resultate der katalytischen Methode wird sich daher in erster Linie mit dem Einfluß der Substituenten auf die Affinität zwischen Katalysator und Säure zu befassen haben, und der einzige Weg, der ihren Einfluß auf den eigentlichen Veresterungsvorgang, d. h. auf die Rk. zwischen Säure und Alkohol, klarzulegen vermag, ist der direkte.

Die Wirkung der Salzsäure als Katalysator ist auf eine Anlagerung derselben zurückzuführen. In Übereinstimmung mit H. Goldschmidt[2] nimmt auch Michael an, daß die Salzsäure sich an den Alkohol zu einem Doppelmolekül anlagert. Diese Doppelmoleküle

1) Berl. Ber. **42**. 310.
2) Jahrb. Elch. **14**. 181 (1907).

Digitized by Google

sind dann reaktionsfähiger als das Alkoholmolekül allein und lagern die zu veresternde Säure zu einem noch größeren Doppelmolekül an, das dann direkt in Ester, HCl und Wasser zerfällt. Auch bei der direkten Veresterung wird man anzunehmen haben, daß die primäre Stufe der Rk. die Bildung eines derartigen „Doppelmoleküls" sei. Der weitere Vorgang besteht in einer Umordnung der Affinitätskräfte und einer Verschiebung der Atome, wobei durch Addition des Alkohols an das Karbonyl der Säure das Derivat einer Orthosäure entsteht, welches dann in Ester und Wasser zerfällt. Von diesem Standpunkte aus erklärt sich die Wirkung der Substituenten bei Fettsäuren in folgender Weise: Der stufenweise Ersatz von Wasserstoff der Essigsäure durch Alkyl bedingt einen steten Abfall der freien, chem. Energie in der Karboxylgruppe und vermindert damit schrittweise nicht nur die Fähigkeit zur Doppelmolekülbildung, sondern auch die Leichtigkeit der weiteren Phasen der Rk., was sich durch die Abnahme der Esterifikationsgschw. kundgibt. Gerade das Umgekehrte wird bei der Substitution von Wasserstoff der Essigsäure durch Chlor erreicht. Bei der katalytischen Methode muß eine so große Verstärkung des neg. Charakters der Säure eine Verminderung ihrer Neigung zu einer Vereinigung mit dem Chlorwasserstoff-Alkohol-Doppelmolekül bewirken — worauf die katalytische Wirkung der Mineralsäure basiert — und damit die Gschw. der Esterbildung herabsetzen.

Was den Einfluß der Substitution von Wasserstoff durch Alkyl bei der katalytischen Methode anlangt, so nimmt zwar der neg. Charakter der Säure ab, zugleich aber auch die wirksame Energie in der Karboxylgruppe, d. h. die beiden Faktoren, welche die Gschw. der Einwirkung der Säure auf das Salzsäure-Alkohol-Doppelmolekül bedingen, wirken einander entgegen. Es muß daher bei einer bestimmten Säure ein solches Verhältnis vorliegen, daß Ersatz von an C gebundenem H durch Methyl eine Abnahme der Esterifikationsgschw. zur Folge hat. Diese Säure liegt in der Ameisensäure vor.

Abgesehen davon, daß die Michaelsche Esterifikationstheorie mit undefinierten Begriffen wie „freie, chemische Energie der Karboxylgruppe", „wirksame Energie der Karboxylgruppe" operiert, die zum größten Teil wohl ohne experimentelle Grundlage ad hoc eingeführt werden, vermißt man die so sorgfältig und eindeutig festgestellte Beziehung der Esterifikationsgschw. zur Konz. der Wasserstoffionen, die bei H. Goldschmidt viel deutlicher zutage tritt. Als ein Fortschritt ist daher die Michaelsche Theorie kaum zu bezeichnen.

Digitized by Google

In einer zweiten, mit K. J. Oechslin[1] ausgeführten Unters. prüft Michael den Einfluß der Substituenten aromatischer Karbonsäuren auf ihre Esterifikation. Die org. Säuren wurden im Verhältnis 1:25 in absolutem Methylalkohol aufgelöst, in Röhrchen eingeschmolzen, im Xylolbade auf ca. 135° erhitzt, nach bestimmten Zeiten geöffnet und gegen Barytlauge titriert. Daraus wurde dann berechnet, wieviel Prozent Säure nach bestimmten Zeiten verestert worden waren. Irgendwelche kinetische Gleichungen wurden leider nicht angewendet und ausgewertet. Es waren z. B. nach 10 Stunden verestert: 13,0 % Benzoesäure, 13,8 % o-Nitrobenzoesäure, 42,8 % m-Nitrobenzoesäure, 29,7 % p-Nitrobenzoesäure, 8,0 % o-Toluylsäure, 11,0 % m-Toluylsäure, 13,0 % p-Toluylsäure, 15,2 % o-Chlorbenzoesäure und 24,1 % p-Chlorbenzoesäure. In einer anderen Versuchsreihe waren nach 14 Stunden verestert: 20,4 % Benzoesäure, 22 % o-Chlorbenzoesäure, 20,3 % o-Brombenzoesäure, 19 % o-Jodbenzoesäure, 18,3 % o-Nitrobenzoesäure, 16,1 % o-Hydroxybenzoesäure und 13,1 % o-Methylbenzoesäure. Die Reihenfolge der Wirkung der Substituenten in der Benzoesäure bei dieser direkten Veresterung ist also wiederholt eine andere als bei der katalytischen Methode. Da sich nach den theoretischen Darlegungen Michaels der Einfluß der Substituenten auf die Esterifizierungsgschw. nur nach der direkten Methode unmittelbar kundgibt, so sind die früher an die Ergebnisse der katalytischen Methode geknüpften Schlußfolgerungen in bezug auf die Wirkung durch Raumerfüllung bzw. sterische Hinderung durch die Raumgröße nicht mehr aufrecht zu erhalten. Es beruht vielmehr der Einfluß der Atome in Substituenten bei der Veresterung auf ihrer chem. Natur, die je nach der Stellung der Karboxylgruppe mit versch. Stärke zum Ausdruck kommt. Bei der indirekten Methode zeigte sich ein guter Parallelismus zwischen dem Einfluß der Substituenten in Essig-, Croton- und Benzoesäure; bei der direkten Methode tritt diese Analogie des Einflusses in der aromatischen Reihe bei m- und p- deutlich, bei o-Substituenten nur teilweise zutage.

In einer dritten, gemeinschaftlich mit K. Wolgast[2] bearbeiteten Abhandlung beschäftigt sich Michael mit der Beziehung zwischen der Struktur der Fettalkohole und der Gschw. der Esterifikation, ein Problem, das bekanntlich auch schon Menschutkin[3] eingehend bearbeitet hat. Im Gegensatz aber zu Menschutkin, der die Rk-

1) Berl. Ber. **42**. 317.
2) Ib. **42**. 3157.
3) Ann. chim. phys. [5] **20**. 289.

Digitized by Google

gschw. durch die in der ersten Stunde umgesetzte Alkoholmenge maß, rechnen die Vff. die bimol. Gschw-konstt. k aus, indem nach bestimmten Zeitintervallen die Abnahme des Säuretiters einer alkoholischen Lsg. von bekanntem Säuregehalte titrimetrisch festgestellt wurde. Obwohl es die Vff. nun nicht mit äqu. Mengen von Alkohol und Säure zu tun haben, wenden sie bei ihren Berechnungen nicht die allgemeine bimol. Formel an, sondern die für diesen besonderen Fall zutreffende $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A(a-x)}$. Sie erhalten für k allerdings einige Male genügend konstante Werte; aber meistens findet ein deutliches Sinken von k mit fortschreitender Zeit statt. Die Konstt. und die daraus gezogenen Schlüsse sind also mit etwas Vorsicht zu betrachten.

Die erhaltenen Esterifizierungskonstt. sind in folgenden Tabellen wiedergegeben.

1. Versuche mit Trichloressigsäure bei 25°.

Primäre Alkohole	$k \cdot 10^5$	Sekundäre Alkohole	$k \cdot 10^5$
Methylalkohol	3690	—	—
Äthylalkohol	650	—	—
Propylalkohol	725	Dimethylkarbinol	98
Butylalkohol	1200	Methyläthylkarbinol	90
Isobutylalkohol	740	Methylpropylkarbinol	76
Heptylalkohol	1160	—	—
Oktylalkohol	1860	Methylhexylkarbinol	109
Cetylalkohol	2500	—	—

Primäre Alkohole bei 50°	$k \cdot 10^5$	Tertiäre Alkohole bei 50°	$k \cdot 10^5$
Methylalkohol	24000	tert. Butylalkohol	118
Äthylalkohol	4210	tert. Amylalkohol	248
Cetylalkohol	16300	—	—

2. Versuche mit Essigsäure bei 50°.

Alkohole	$k \cdot 10^5$	Alkohole	$k \cdot 10^5$
Methylalkohol	808	n-Butylalkohol	234
Äthylalkohol	159	Cetylalkohol	436

Der von Menschutkin früher gezogene Schluß, es finde bei der Verlängerung der Kohlenstoffkette von Äthylalkohol an keine

Digitized by Google

Änderung in der Esterifikationsgeschw. statt, wird von Michael und Wolgast nicht mehr aufrecht erhalten.

Michael und Wolgast kommen schließlich nach einer eingehenden Diskussion über den Einfluß der eintretenden Alkylgruppen zu dem schon oben erwähnten Ergebnis, daß die Hypothese der Raumerfüllung mit den Beziehungen zwischen Struktur der Alkohole und der Esterifizierungsgeschw. in unlösbarem Widerspruch steht.

Im Anschluß an diese Arbeit bringt B. N. Menschutkin[1] einige Richtigstellungen zu Äußerungen Michaels über die Unterss. seines Vaters Menschutkin. Die alte Menschutkinsche Regel, daß die primären Alkohole die größte Esterifikationsgeschw. haben sollten, die sekundären eine geringere und die tertiären die kleinste, ist von Menschutkin sen. schon 1897 aufgegeben worden zugunsten des Satzes: Die Esterifikationsgeschww. der Alkohole — ganz wie alle ihre physik. und chem. Eigenschaften — sind ausschließlich durch die Struktur der Kohlenstoffkette bedingt; je verzweigter die Kette und je näher die Seitenkette (bzw. Seitenketten) an das Hydroxyl tritt, desto kleiner wird die Esterifikationsgeschw. So hat der primäre Amylalkohol $CH_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$ eine kleinere Esterifikationsgeschw. als der sekundäre Amylalkohol $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$.

Im Anschluß an die Veröffentlichungen Kailans[2] schreibt H. Goldschmidt[3], daß das dort gegebene Resultat, wonach die Selbstveresterung einer Säure ein anderer Vorgang ist als die Esterifikation durch starke Säuren, ihm nichts Neues ist, da Versuche seines Schülers W. F. Schmidt aus dem Jahre 1897 dasselbe ergeben hatten. Er gibt deshalb die Hauptresultate dieser Arbeit noch einmal wieder. Das Hauptergebnis der Arbeit von Schmidt war, daß die Veresterungsgeschw. der Trichloressigsäure durch Zusatz des Na-Salzes dieser Säure nur wenig beeinflußt wird, ein Ergebnis, das später von Udby bestätigt wurde. Die Dichloressigsäure schließt sich diesem Verhalten an. Die Unwirksamkeit des Salzzusatzes beweist, daß hier nicht, wie bei der Esterbildung mit Katalysatoren, als Hauptrk. eine Wasserstoffionenkatalyse vorliegen kann. Die Geschw. dieser H-Ionenkatalyse tritt zurück gegen die einer andern Rk., die bei den selbstveresternden Säuren als Hauptrk. verläuft. Man muß annehmen, daß entweder in der Lsg. vorhandene Doppelmoleküle den reagierenden Stoff vorstellen, oder aber, daß die undiss. Säuremoleküle gleichzeitig mit beiden Ionen in Rk. treten. Man hätte

1) Berl. Ber. **42**. 4020.
2) Jahrb. Elch. **15**. 243 (1908).
3) Z. f. Elektroch. **15**. 4.

Digitized by Google

nach letzterer Möglichkeit etwa die intermediäre Bildung eines Komplexes $CCl_3 \cdot C\begin{<}{OH}{OH}{OCOCCl_3}$ anzunehmen, ähnlich den Doppelverbb., die man früher zur Erklärung der katalytischen Wirkung der starken Säuren bei der Esterifikation annahm.

Ameisensäure zeigt gleichfalls schon bei 25° Selbstveresterung, die aber durch Zusatz von Formiaten stark herabgedrückt wird. Hier liegen also andere Bedingungen vor als bei der Chloressigsäure.

Auch die aromatischen Sulfinsäuren zeigen Selbstveresterung, deren Geschw. durch Zusätze gleichioniger Elektrolyte herabgesetzt wird.

H. Goldschmidt berichtet dann über Unterss. Udbys, der die Leitf. der als Katalysator benutzten Säuren in völlig wasserfreiem Alkohol bei versch. Konzz. bestimmte. Hier seien die bei 25° gefundenen Leitff. mitgeteilt.

c	HCl	Pikrinsäure	CCl_3COOH	Trichlorbuttersäure	$CHCl_2 \cdot COOH$
0,1	34,1	3,56	0,34	0,12	0,076
0,05	39	4,79	0,47	0,16	0,117
0,025	44,7	6,46	0,66	0,24	0,191
0,0125	50,2	8,66	—	—	—
0,00625	55,6	—	—	—	—

Die Anfangskonstt. k der Veresterung der Ameisensäure mit 0,1 n-Lsgg. der vier schwächeren Säuren sind folgende:

	Pikrinsäure	$CCl_3 \cdot COOH$	Trichlorbuttersäure	$CHCl_2 \cdot COOH$
k	3,5	0,354	0,101	0,063.

Bildet man den Quotienten $\frac{\lambda}{k}$, so erhält man 1,0, 0,96, 1,09 und 1,2, was den Zusammenhang zwischen Diss-grad und katalytischer Wirkung deutlich zeigt. Vergleicht man die Geschw-konstt., die für die Veresterung der Ameisensäure mit Pikrinsäure in versch. Konzz. erhalten werden, so ist die Übereinstimmung im Verhältnis der (extrapolierten) Konstt. zum Verhältnis der Ionenkonzz. (Quotient der mit der Pikinsäurekonz. c multiplizierten Leitff.) nicht gerade schlecht.

c	0,1	0,05	0,02	0,01
k	3,995	2,571	1,422	0,938
$\frac{k_{0,1}}{k_c}$	—	1,55	2,81	4,26
$\frac{0,1\,\lambda_{0,1}}{c \cdot \lambda_c}$	—	1,49	2,43	3,79.

Digitized by Google

Bei Versuchen mit noch schwächeren Säuren als Katalysator, wie Tri- und Dichloressigsäure und Trichlorbuttersäure, ergaben sich aber größere Abweichungen. Goldschmidt vermutet, daß vielleicht nicht allein das Ion $C_2H_7O^{\cdot}$, sondern auch der nicht diss. Komplex von Katalysatorsäure und Alkohol mit der zu veresternden Säure reagiert, und zwar mit einer kleineren Geschw. als das Ion. Bei schwachen Katalysatoren könnte diese letztere Einwirkung merkbarer werden als bei stärkeren.

Es werden dann noch Leitf-messungen Udbys an den versch. Katalysatoren in Alkohol von bekanntem Wassergehalte n mitgeteilt. Die Säurelsgg. waren 0,1 normal.

n	0	0,025	0,05	0,075	0,1	0,2	0,4	0,8	1	1,2	1,6	2
Chlorwasserstoff	34,1	31,0	29,2	27,8	26,8	23,6	21,5	20,6	20.6	21,0	21,6	22,5
Pikrinsäure	3,56	3,72	3,86	4,01	4,22	4,94	6,68	—	10,7	—	—	16,42
Trichloressigsäure	0,34	—	—	—	0,41	0,49	0,66	—	1,22	—	—	2,37
Trichlorbuttersäure	0,12	—	—	—	0,145	0,17	0.21	—	—	—	—	—

Die mol. Leitff. sind in reziproken Ohm angegeben, n ist die Normalität des Wassers im Alkohol.

Chlorwasserstoff zeigt demnach ein von allen anderen untersuchten Säuren abweichendes Verhalten, indem die Leitf. hier durch ein Minimum hindurchgeht.

Eine Forderung der Goldschmidtschen Veresterungstheorie, daß das Verhältnis der Rk-gschww., die mit versch. Katalysatoren erzielt werden, für alle Säuren dasselbe bleibt, war bisher nicht streng erfüllt, was auf einen geringen Wassergehalt des verwendeten Alkohols zurückgeführt worden war. Neuere Versuche Udbys mit absolut trocknem Calciumalkohol haben diese Vermutung bestätigt. In folgender Tabelle bedeutet k_{HCl} die Veresterungsgsch-konst. eine Säure mit HCl als Katalysator, k_P dieselbe für Pikrinsäure als Katalysator.

	k_{HCl}	k_P	$\frac{k_{HCl}}{k_P}$
Essigsäure	2,179	0,162	13,5
Propionsäure	1,544	0,115	13,1
n-Buttersäure	0,764	0,0582	13,1
Phenylessigsäure	0,902	0,0655	13,8
Hydrozimtsäure	0,920	0,0706	13,0.

Diese Übereinstimmung, im Verein mit mehreren noch angeführten Ergebnissen, dürfte die Brauchbarkeit der Goldschmidtschen Veresterungstheorie beweisen.

Digitized by Google

Udby hat dann noch den Temp-quotienten der Esterbildung untersucht. Er ist nicht sonderlich hoch und fällt mit steigenden Tempp.

Zum Schluß vergleicht Goldschmidt die Esterifikationskonstt. Udbys und Kailans für versch. Säuren miteinander. Kailans Konstt. sind stets etwas niedriger als die Udbyschen, was wohl auf einen geringen Wassergehalt des Kailanschen Alkohols zurückzuführen ist.

An diese Veröffentlichung Goldschmidts schließt sich eine ausgedehnte und heftige Diskussion mit A. Kailan[1] über die Goldschmidtsche Esterbildungstheorie und über verschiedene Prioritätsfragen an, die zur Sache nur Nebensächliches bringt und in die auch R. Wegscheider[2] eingreift.

Die Kinetik der Umsetzung von Alkylsulfaten mit anorg. Salzen ist Gegenstand einer Unters. von P. Walden und M. Centnerszwer[3] gewesen. Dimethyl- und Diäthylsulfat finden wegen ihrer großen Rk-fähigkeit mannigfache Verwendung im Laboratorium und in der Technik. In der vorliegenden Abhandlung werden die Umsetzungen des Dimethylsulfats mit Halogeniden und Rhodaniden studiert, um die Rk-ordnung und die gschw-beeinflussenden Faktoren kennen zu lernen. Da bei der Rk. Halogen- und Rhodanidion verschwindet, so konnte der Fortgang der Rk. bequem durch Titration mit $AgNO_3$-Lsg. verfolgt werden. Es wurde einerseits eine methylalkoholische (bezw. Aceton-) Lsg. des Dimethylsulfats, anderseits eine Lsg. des gewünschten Metallsalzes in CH_3OH (bzw. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$) von bestimmter Konz. hergestellt, einzeln auf die entsprechende Versuchstemp. gebracht, alsdann im gegebenen Moment zusammengegossen und durchgemischt. In passenden Zeitintervallen wurden aus dem in einem Thermostaten befindlichen, gut verschlossenen Kölbchen bestimmte Mengen herausgenommen und in überschüssige $AgNO_3$-Lsg. gegeben, die dann mit Rhodanammoniumlsg. nach Volhard zurücktitriert wurde. Es wurden Messungen bei 0°, 12,6°, 25° und 40° angestellt. Der Einfluß der Metalle, die mit dem Halogen oder Rhodan verbunden waren, wurde durch die Verwendung der Na-, K-, NH_4-, Cd-, Co- und Sn-salze studiert. Zwecks Bestimmung der Rolle der Konz. und der mol. Verhältnisse beider reagierender Stoffe wurden sowohl äqu. Mengen als auch ein Überschuß bald des Dimethylsulfates, bald des Salzes verwandt.

Es ergab sich, daß die Rk. zwischen Dimethylsulfat und den untersuchten Salzen in methylalkoholischer bzw. Acetonlsg. zu einem

1) Z. f. Elektroch. **15**. 106, 305, 500, 740, 987.
2) Ib. **15**. 111, 526. 3) Ib. **15**. 310.

Digitized by Google

Gleichgewichtszustande führt. Der Verlauf der untersuchten Rkk. ist bimolekular:

$$(CH_3)_2 SO_4 + NaJ = CH_3J + NaCH_3SO_4.$$

Ein Überschuß an Dimethylsulfat verlangsamt die Rk. Der Tempquotient der Rk-konst. für 10° liegt zwischen 2,6 und 3,7. In Aceton geht der Vorgang hundertmal schneller als in Methylalkohol. Die Rk-gschw. hängt von der Natur beider Ionen des angewandten Salzes ab. Je vollständiger die Rk. ist, desto größer ist auch ihre Gschw. Im Dimethylsulfat wird nur eine Methylgruppe durch Metalle ersetzt.

G. Senter hat seine Unterss. über die Rk-fähigkeit der Halogene in org. Verbb.[1] fortgesetzt und die Rk. der Bromessigsäure, α-Brompropionsäure, α-Brombuttersäure und ihrer Salze mit Wasser und mit Alkali studiert.[2] Es ergab sich, daß die Gschw. der Hydrolyse durch Wasser von der Bromessigsäure bis zur Brombuttersäure etwas zunimmt. Indessen ändert sich die Gschw-konst. mit fortschreitender Zeit und sinkt, was auf die Wirkung der abgespaltenen Bromwasserstoffsäure zurückzuführen ist. Durch neutrale Salze wird die Gschw. der Hydrolyse nur wenig beeinflußt. Die Zers. des bromessig- und propionsauren Natriums durch Wasser erfolgt monomol., während beim brombuttersauren Natrium ein allmähliches Sinken der Gschw-konstt. zu bemerken ist. Bemerkenswerterweise verlaufen diese monomol. Rkk. in verd. Lsgg. schneller als in konz., so daß man noch die Wirkung unbekannter Einflüsse annehmen muß. NaBr hemmt die Hydrolyse, während $NaNO_3$ ohne Einfluß ist. Durch Natronlauge wird das bromessigsaure Na viel schneller hydrolysiert als das brompropion- und brombuttersaure Na.

Die folgende Tabelle enthält die auf 52,4° umgerechneten Gschw-konstt. von Rkk. in 0,1 n-Lsgg.

$CH_2BrCOOH$	$+ H_2O$ . .	0,000085
$CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH$	$+ H_2O$ . .	0,00017
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$	$+ H_2O$ . .	0,00022
$CH_2Br \cdot COONa$	$+ H_2O$ . .	0,00010
$CH_3CHBr \cdot COONa$	$+ H_2O$ . .	0,0014
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COONa$	$+ H_2O$ . .	0,0026
$CH_2Br \cdot COONa$	$+ NaOH$ . .	0,0065
$CH_3 \cdot CHBr \cdot COONa$	$+ NaOH$ . .	0,0009
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COONa$	$+ NaOH$ . .	0,0007
$CH_2Br \cdot COOH$	$+ AgNO_3$.	0,0064
$CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH$	$+ AgNO_3$.	0,48
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COOH$	$+ AgNO_3$.	1,44

1) Jahrb. Elch. **15**. 224 (1908). 2) J. Chem. Soc. **95**. 1827.

Digitized by Google

Senter nimmt an, daß die Rkk. zwischen den freien Säuren und Wasser sich zum größten Teil zwischen den nichtionisierten Komponenten abspielen, zum kleineren Teile aber zwischen dem Säureanion und Wasser, so daß folgende Gschw-gleichung herauskommt:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_1[CH_2Br \cdot COOH][H_2O] + k_2[CH_2Br \cdot COO'][H_2O].$$

Mit zunehmender Bromwasserstoffkonz. nimmt der letzte Summand immer mehr ab und ist im besonderen bei der Bromessigsäure schon von Anfang an zu vernachlässigen.

Die Rk. zwischen den Salzen und Wasser spielt sich wohl so ab, daß primär die Rk. $CH_2Br \cdot COO' = CH_2 \cdot CO_2 + Br'$ vor sich geht, worauf dann sekundär Wasser angelagert wird: $CH_2CO_2 + H_2O = CH_2CH \cdot COOH$. In Gegenwart von Natronlauge findet wahrscheinlich folgende Umsetzung statt:

$$CH_2Br \cdot COO' + OH' = CH_2OH \cdot COO' + Br'.$$

Da es sich hier um eine Rk. zwischen zwei Ionen gleicher Ladung handelt, die sich gegenseitig abstoßen, läßt sich eine geringere Rkgschw. erwarten, wie sie dann auch durch den Versuch bestätigt wird.

Senter glaubt, daß die Bromfettsäuren entgegen der Meinung Waldens in wäss. Lsg. keine Bromionen bilden.

Nach H. M. Dawson und M. S. Leslie[1] wirkt Jod in umkehrbarer Weise auf Aceton ein. Durch Jodwasserstoff wird die Auflösung des Jods beschleunigt. Bei großem Überschuß von HJ, so daß die Konz. desselben während der Rk. konstant bleibt, verschwindet das Jod mit konstanter Gschw., und zwar ist die Gschw. der Konz. des Aectons und der Säure proportional. Da versch. Säuren ihrer H-Ionenkonz. proportional wirken, so ist die Wirkung der Säuren eine solche der H-Ionen. Die Temp-abhängigkeit der Gschw. ist normal. In wäss. Lsgg. ist die Umsetzung fast quantitativ. In nichtwäss. Lsgg. ist die Gschw. der Rk. größer, aber der Umsatz ist geringer. Die Vff. nehmen an, daß es sich um zwei versch. Rkk. handelt, die nebeneinander ablaufen. In der einen Rk. reagiert das durch Säurezusatz enolisierte Aceton sehr schnell mit Jod. Tiefer eingedrungen sind die Vff. in diese Rkk. bisher noch nicht.

Die chem. Dynamik der Rk. zwischen $Na_2S_2O_3$ und org. Halogenverbb. ist von A. Slator und D. F. Twiss[2] weiter ausgebaut worden. Die Versuchsresultate wurden nach der bimol. Gschw-gleichung berechnet, deren Konst. für die versch. Rkk. in folgender Tabelle enthalten ist.

1) J. Chem. Soc. **95**. 1860.

2) J. Chem. Soc. **95**. 93; Proc. Chem. Soc. **24**. 286.

Digitized by Google

1. Lösungsmittel: Wasser.

	15°	25°	35°	50°	Temp.-Quotient
Methyljodid	0,28	0,85	—	—	3,05
Methylbromid	0,29	0,91	—	—	3,1
Methylchlorid	0,0066	0,022	0,068	—	3,2
Äthyljodid	—	0,050	0,170	—	3,4
Äthylbromid	—	0,031	—	0,50	3,0
Äthylchlorid	—	—	—	0,049	2,9
Jodessigsäureäthylester	2,55	7,0	—	—	2,75
Bromessigsäureäthylester	2,36	6,4	—	—	2,75
Chloressigsäureäthylester	—	0,060	0,173	—	2,9
Bromessigsäuremethylester	2,09	5,85	—	—	2,8
Chloressigsäuremethylester	—	0,059	0,165	—	2,8
Bromessigsaures Natrium	—	0,31	0,67	1,95	2,1
Chloressigsaures Natrium	—	0,0042	—	0,0395	2,45
Chloraceton	0,134	0,375	—	—	2,8

2. Lösungsmittel: 5 Vol. Alkohol + 2 Vol. Wasser.

Methyljodid	0,80	—	—	—	—
Äthylenjodid	0,17	0,50	—	—	2,9
Äthylenbromjodid	0,105	0,275	—	—	2,6

3. Lösungsmittel: 5 Vol. Alkohol + 3 Vol. Wasser.

Propyljodid	—	—	0,056	—	—
i-Propyljodid	—	—	0,0034	—	—
Allyljodid	1,38	3,65	—	—	2,65
Bromaceton	groß	—	—	—	—
Chloraceton	0,57	—	—	—	—
Bromacetophenon	groß	—	—	—	—
Chloracetophenon	0,65	—	—	—	—
α-Brompropionsäureäthylester	—	0,037	0,085	—	2,3
α-Brombuttersäureäthylester	—	—	0,022	—	—
α-Brom-i-Buttersäureester	—	—	klein	—	—
Benzylchlorid	—	—	0,166	—	—
o-Nitrobenzylchlorid	—	—	0,166	—	—
p- „	—	—	0,305	—	—
m- „	—	—	0,194	—	—
Chlorkohlensäureäthylester	—	—	1,0	—	—
Epichlorhydrin	—	—	0,1	—	—
Äthylenchlorhydrin	—	—	klein	—	—
Trimethylendibromid	—	—	0,01	—	—
Propylendibromid	—	—	klein	—	—
Chloracetal	—	—	klein	—	—

Digitized by Google

F. G. Donnan und K. A. Burke[1] haben die chem. Dynamik der Alkyljodide weiter untersucht.[2] Der Einfluß der bei der Umsetzung von $AgNO_3$ mit C_2H_5J in Alkohol entstehenden Nebenprodukte, nämlich Salpetersäure, Äthyläther und Äthylnitrat, auf die Rk-gschw. ist sehr gering. Durch Zusatz von $Ca(NO_3)_2$ wird die Rk-gschw. etwas erhöht, stärker durch $NH_4 \cdot NO_3$. Fügt man dem Alkohol steigende Mengen Wasser hinzu, so geht die Rk-geschw. bei einer Mischung mit 6 % H_2O durch ein Maximum, bei 35 % durch ein Minimum hindurch. Die Vff. nehmen an, daß sich neben der Hauptrk.

$$C_2H_5J + AgNO_3 + C_2H_5OH \longrightarrow AgJ + HNO_3 + (C_2H_5)_2O$$

noch eine Nebenrk. abspielt: $C_2H_5J + AgNO_3 \longrightarrow AgJ + C_2H_5 \cdot NO_3$. Bei Gegenwart von Wasser findet noch eine dritte Rk. statt:

$$C_2H_5J + AgNO_3 + H_2O \longrightarrow C_2H_5OH + AgJ + HNO_3.$$

Die Gschw. der Hydrolyse einiger Amine durch Wasser und Säuren hat G. Piccinini[3] untersucht. Das β-Amino-α-Keto-α', α', γ-Trimethyl-Tetrahydropyridin

$$H_3C \cdot C \begin{matrix} C(NH_2) - CO \\ CH_2 - C(CH_3)_2 \end{matrix} NH$$

und das β-Amino-α-Keto-α', α', γ-N-Tetramethyl-Tetrahydropyridin

$$H_3C \cdot C \begin{matrix} C(NH_2) - CO \\ CH_2 - C(CH_3)_2 \end{matrix} N \cdot CH_3$$

werden durch Wasser nach dem Schema $R \cdot NH_2 + H_2O = R \cdot OH + NH_3$ unter Bildung der entsprechenden β-Oxyverbb. und Abspaltung von Ammoniak hydrolysiert. In saurer Lsg. wird die Rk. sehr beschleunigt und geht quantitativ zu Ende, während bei Abwesenheit von Säure sich ein meßbarer Gleichgewichtszustand zwischen den Ausgangs- und den Rk-produkten herausbildet. Der Vf. berechnet seine Versuche nach der Gleichung einer monomol. Rk. Indessen weisen die Konstt. in fast allen Versuchen einen deutlichen Gang auf, wie es denn auch recht fraglich ist, ob diese einfachste Gleichung in den salzsauren Lsgg. angewendet werden darf. Es ist ja die Hydrolyse des entstandenen Hydrochlorides zu berücksichtigen, der Einfluß der freien H-Ionen und andere Faktoren. Eine eingehendere Durcharbeitung der nicht uninteressanten Rk. wäre zweifellos angebracht.

Die Alkoholyse von Säureamiden, die nach dem Schema $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + C_2H_5OH = C_6H_5 \cdot COOC_2H_5 + NH_3$ erfolgt, ist

1) Z. physik. Chem. **69**. 148.
2) Jahrb. Elch. **11**. 128 (1904).
3) Berl. Ber. **42**. 3219.

Digitized by Google

von E. E. Reid[1] am Benzamid und an den drei Nitrobenzamiden bei 50° studiert worden. Durch Salzsäure wird diese Esterifikation beschleunigt. Der Vorgang verläuft streng bimol., wenn die Rk. in alkoholischer Lsg. vorgenommen wird, wobei als reagierende Bestandteile das Amid und der Chlorwasserstoff anzusehen sind. Durch Wasser wird die Gschw. stark herabgesetzt.

Die Zers. der Ameisensäure durch konz. Schwefelsäure verläuft nach den kinetischen Unterss. von Julius Meyer[2] monomol., im Gegensatz zu einigen früheren Angaben von Veley und Lamplough.

F. E. E. Lamplough[3] kommt jetzt übrigens auch zu dem Ergebnis, daß diese Zers. der HCOOH durch konz. H_2SO_4 monomol. sich abspielt.

In ihren Unterss. über die gebundenen schwefligen Säuren haben W. Kerp und P. Wöhler[4] auch die Gschw. der Anlagerung von Bisulfition an Citronellalschwefligsäureion gemessen und zu 0,260 bei 25° gefunden, die Konst. der Anlagerungsgschw. von Bisulfition an Zimtaldehydschwefligsäureion ist 0,144.

N. V. Sidgwick und P. S. Moore haben ihre Unterss. über die Gschw. der Rk. von Triphenylmethanfarbstoffen mit Säuren und Alkali[5] fortgesetzt und auf die Einwirkung von Salpetersäure auf Brillantgrün sowie von Salpetersäure, Salzsäure und Alkali auf Malachitgrün ausgedehnt[6]; ebenso haben N. V. Sidgwick und A. C. D. Rivett[7] das Diaminotriphenylkarbinol in gleicher Weise untersucht. Die Ergebnisse entsprechen im großen und ganzen denjenigen der ersten Abhandlung.

Die Gschw. der Bildung von Azokörpern aus aromatischen Diaminen hat V. H. Veley[8] kolorimetrisch verfolgt, und zwar ließ er m-Phenylendiaminchlorhydrat mit Natriumnitrit zusammenwirken, wobei sich Bismarckbraun bildet. Auch die Bildung von Vesuvin aus m(2,4)-Tolylendiaminchlorhydrat wurde nach derselben Methode untersucht, ohne daß aber die erhaltenen Ergebnisse besonders klar und durchsichtig sind. Die Temp-abhängigkeit der Gschw-konstt. läßt sich durch die Essonsche Formel $\frac{K_1}{K} = \left(\frac{T_1}{T}\right)^m$ wiedergeben.

1) Am. Chem. J. **41**. 483.
2) Z. f. Elektroch. **15**. 506.
3) Proc. Chambridgo Phil. Soc. **14**. 580.
4) Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt **32**. 99.
5) Jahrb. Elch. **14**. 193 (1907).
6) J. Chem. Soc. **95**. 889.
7) Ib. **95**. 899.
8) Ib. **95**. 1186.

Digitized by Google

J. C. Cain hat vor längerer Zeit[1] eine Formel abgeleitet, die es gestatten sollte, die Zers. technischer Diazolsgg. für beliebige Tempp. und Zeiten im voraus rechnerisch abzuleiten. Diese Formel ist nach G. Schwalbe[2] unbrauchbar. An diesen Widerspruch knüpft sich eine Diskussion[3], die nicht zugunsten der Cainschen Darlegungen ausläuft.

L. Bruner hat seine Versuche über die Bromierung aromatischer Kohlenwasserstoffe[4] in recht ergiebiger Weise fortgesetzt. In Gemeinschaft mit J. Vorbrodt[5] untersucht er den Einfluß des Lsg-mittels auf das Verhältnis, in dem die Isomeren bei der Bromierung entstehen. Es wurden bei 10° und 25° Gemische von 75 Vol.-Proz. Lsg-mittel und 25 Vol.-Proz. des zu bromierenden Kohlenwasserstoffes mit so viel Brom versetzt, daß auf 30 ccm des Gemisches 1 g Br kam. Von der Gesamtmenge x an Brom geht ein Teil x_1 in den Kern, der Rest x_2 in die Seitenkette. In folgender Tabelle ist der in die Seitenkette gewanderte Anteil $\frac{x_2}{x}$ enthalten.

Kohlenwasserstoff:	Toluol	Äthyl-benzol	i-Propyl-benzol	o-Xylol	p-Xylol	m-Xylol
Lösungsmittel	$\frac{x_2}{x}$	$\frac{x_2}{x}$	$\frac{x_2}{x}$	$\frac{x_2}{x}$	$\frac{x_2}{x}$	$\frac{x_2}{x}$
Schwefelkohlenstoff .	0.851	1,0	—	—	0,89	—
Tetrachlorkohlenstoff .	0,566	—	0,43	0,42	0,63	0.03
Benzol	0,355	0,90	0,42	—	0,41	0,01
Chloroform	—	0,633	—	—	—	—
Essigsäure	0,04	0,27	—	—	—	—
Benzonitril	—	0,22	—	—	—	—
Nitrobenzol	0,027	0,15	—	0,026	0,02	—

Aus dieser Tabelle ergibt sich, daß die Bromverteilung durch das Lsg-mittel individuell beeinflußt wird. Durch die ionisierenden Lsg-mittel wird die Kernsubstitution begünstigt. Von großem Einfluß scheint dabei der bei der Rk. entstandene Bromwasserstoff zu sein. Diese Versuche waren bei Lichtabschluß ausgeführt worden, so daß die gegebene Tabelle für die Dunkelrk. gilt. Aber auch bei der Photobromierung macht sich der Einfluß des Lsg-mittels in gleicher Weise geltend. Es darf daher der Einfluß des Lsg-mittels bei photochem. Rkk. nicht unberücksichtigt gelassen werden.

1) J. Chem. Soc. **81**. 1412 (1902).
2) Berl. Ber. **38**. 2196, 3071 (1905).
3) Ib. **38**. 2511 (1905); **42**. 196.
4) Jahrb. Elch. **15**. 223 (1908).
5) Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1909**. 221.

Digitized by Google

Bemerkenswert ist, daß die Gruppe CH_2 am leichtesten von Brom angegriffen wird, um so schneller, je länger die Seitenkette ist. Daher wird Äthylbenzol langsamer bromiert als n-Propyl- und sec. Butylbenzol. Die Methylgruppen sind schwieriger angreifbar. Durch Metasubstitution wird die Bromierungsfähigkeit des Kerns sehr erhöht, so weit häufig, daß in die Seitenkette überhaupt kein Brom hineingeht.

In einer andern Abhandlung beschäftigt sich L. Bruner in Gemeinschaft mit S. Czarnecki[1] mit einer Bromierungsarbeit von Holleman und seinen Schülern.[2] Sie zeigen, daß die von Holleman gefundenen Bromverteilungsverhältnisse (Kern : Seitenkette) sich untereinander nicht vergleichen lassen. Entgegen der Annahme Hollemans übt HBr keinen Einfluß auf die Verteilung des Broms aus, wie Bruner und Czarnecki an eigenen Versuchen an Äthylbenzol zeigen können. Schließlich revidieren die Vff. noch einige Angaben Cohens und Hollemans über die elektrolytische Bromierung von Toluol. Die Unterschiede in den Beobachtungen dieser beiden Forscher sind auf Unterschiede in der Belichtung der elektrolytischen Zelle zurückzuführen.

In Gemeinschaft mit Z. Lahocinski hat L. Bruner[3] dann noch die photochem. Nachwirkung bei der Photobromierung des Toluols untersucht. Es hatte sich schon früher ergeben, daß O_2 die Photobromierung stark zu hemmen vermag, weshalb der gelöste O_2 durch vorhergehende kurze Belichtung entfernt werden sollte. Indessen werden die so behandelten, noch stark gefärbten Bromlsgg. in der Dunkelkammer fast momentan entfärbt, so daß man es mit einer ausgeprägten photochem. Nachwirkung zu tun hat. Die weitere Unters. wurde so ausgeführt, daß Bromlsgg. in Toluol im Sonnenlichte zunächst photobromiert und dann nach bestimmten Zeiten zu bekannten Bromlsgg. in Toluol im Dunklen hinzugegeben wurden. Während nun bei reiner Dunkelbromierung des Toluols bei 10° die Seitenkette zu etwa 20% bromiert wird, geht das bei der photochem. Nachwirkung verbrauchte Brom vollständig in die Seitenkette. Wenn man Brom und Toluol getrennt beleuchtet, so tritt keine Nachwirkung ein. Die Nachwirkung ist um so stärker, je intensiver die Belichtung vorher war. Die Nachwirkung wird um so schwächer, je höher konz. die zur Nachwirkung gelangende Lsg. ist. Die Nachwirkungserscheinungen erstrecken sich über mehrere Stunden, können

1) Anzeig. Akad. Wiss. Krakau **1909**. 322.
2) Rec. trav. chim. Pays-Bas **27**. 435 (1908).
3) Anzeig. Akad. Wiss. Krakau **1909**. 265.

Digitized by Google

aber durch zweistündiges Erhitzen auf 100° vollständig vernichtet werden.

Umkehrbare Reaktionen. — Yukichi Osaka[1] hat sich noch einmal seinem alten Arbeitsgebiete, der Birotation der Zuckerarten[2] zugewendet. Die Birotation oder besser und allgemeiner die Mutarotation ist bekanntlich die langsam erfolgende Einstellung eines Gleichgewichtes zweier Zuckerisomeren von versch. Drehungsvermögen. Osaka findet, daß der Temp-quotient der Mutarotation der d-Glukose zwischen 15° und 25° 2,7 ist. Kochsalz übt in nicht zu schwachen Konzz. eine hemmende Wirkung aus. Ist aber zugleich etwas Chlorwasserstoff zugegen, so wirkt NaCl beschleunigend. Essigsäure und Bernsteinsäure in geringen Konzz. vermindern die Mutarotationsgschw., weil sie die Konz. der katalytisch sehr stark wirkenden OH-Ionen des Wassers herabsetzen, ohne selbst wegen ihrer geringen Konz. beschleunigend zu wirken.

Die neueren Unterss. über die Mutarotation der Glukose von Jul. Meyer[3] und besonders von C. S. Hudson[4] werden übrigens von Osaka nicht berücksichtigt, obwohl sie zum Teil über seine Versuchsergebnisse weit hinausführen.

Folgereaktionen. — Mit der stufenweise verlaufenden Verseifung von Estern zweibasischer Säuren und zweisäuriger Alkohole in saurer und in basischer Lsg. hat sich Jul. Meyer[5] eingehend theoretisch und experimentell beschäftigt. Die für die saure, in Stufen erfolgende Hydrolyse gültigen Formeln sind schon früher[6] entw. worden. Die Unters. mehrerer Ester ergab, daß die identischen Estergruppen im Molekül mit derselben Gschw. abgespalten werden. Wenn also A Moleküle vorhanden sind, von denen jedes n identische und identisch gelegene Estergruppen trägt, so kann man den Vorgang auch als einstufig monomol. betrachten, nur daß die Konz., die in Rechnung gestellt werden muß, nicht A, sondern nA ist. Beim Kampfersäuredimethylester, wo zwei nichtidentische Methylestergruppen vorhanden sind, trifft dies nicht mehr zu. Dies wurde auch durch Bestimmung der Verseifungsgschw. der beiden versch. Kampfersäuremonomethylestersäuren bestätigt.

1) Mem. Coll. Eng. Kyoto **1**. 304.
2) Z. physik. Chem. **35**. 661 (1900).
3) Jahrb. Elch. **15**. 230 (1908).
4) Ib. **15**. 231 (1908).
5) Z. physik. Chem. **66**. 81; **67**. 257.
6) Jahrb. Elch. **14**. 194 (1907).

Digitized by Google

Der geringe Einfluß des Alkohols auf die Verseifungskonst. geht aus folgender Tabelle hervor:

Ester	18°	25°
Methylacetat	0,092	0,172
Glykolacetat	0,145	0,283
Glycerinacetat	0,136	0,260
Methylsuccinat . . .	0,037	0,073
Äthylsuccinat	0,038	0,073
Methyltartrat	0,019	0,037
Äthyltartrat.	0,023	0,041
Propyltartrat	0,020	0,038.

Der starke Einfluß der Säuren läßt sich aus folgenden Werten für k erkennen:

Methylacetat	0,092	0,172
Methylsuccinat . . .	0,037	0,073
Methyltartrat	0,019	0,037
Methylcamphorat . . .	0,005	0,011.

Zur Erklärung dieser Regelmäßigkeiten wird die Annahme gemacht, daß die Spaltung eines Esters nicht nach jedem beliebigen Aufprallen des katalysierenden H-Ions auf das Estermolekül erfolgt, sondern nur dann, wenn die Estergruppe direkt getroffen wird.

Diese Annahme hat sich dann auch bei der alkalischen Verseifung der Ester überraschend gut bestätigen lassen.

Die mathematische Formulierung der Verseifungsgschw. war in diesem Falle recht schwierig und führte schließlich zu dem Integral

$$t = \int_0^x \frac{dx}{k_1 [A-x]\left[B - \frac{k_1}{k_1 - k_2}\left(A + \frac{k_1 - 2k_2}{k_1} \cdot x - A\frac{k_1 - k_2}{k_1}(A-x)\frac{k_2}{k_1}\right)\right]}$$

wo A und B die Anfangskonzz. des Esters und des katalysierenden OH-Ions, x die zur Zeit t verbrauchte Menge, und k_1 und k_2 die Gschw-konstt. der beiden Estergruppen sind. Für $k_1 = 2\,k_2$ vereinfacht sich diese Gleichung ebenso wie bei den mehrstufigen monomol. Vorgängen außerordentlich und führt auf die gewöhnliche bimol. einstufige Gleichung: $k = \frac{1}{t}\frac{1}{2A-B}\ln\frac{B(2A-x)}{2A(B-x)}$. Das heißt: auch bei der alkalischen Verseifung werden identische Estergruppen unabhängig voneinander mit derselben Gschw. abgespalten. Dies konnte am Glykol- und Glyzerinacetat bestätigt werden. Bei der alkalischen Verseifung der Ester zweibasischer symmetrischer Säuren traten aber

Digitized by Google

etwas andere Verhältnisse auf, indem die erste Estergruppe vielmals schneller verseift wird als die zweite, und zwar wird die erste Estergruppe des Methyl- und Äthylesters der Malonsäure rund 100mal, der Bernsteinsäure rund 10mal schneller abgespalten als die zweite.

Die bei der sauren Verseifung eingeführte Hypothese läßt diese Verhältnisse aber leicht überschauen. Nachdem nämlich die erste Estergruppe verseift wird, bildet sich das Salz der Estersäure, bzw. es liegt ein elektrisch geladenes Anion vor, und die Ladung dieses Anions verkleinert die Anzahl der Zusammenstöße mit dem ebenfalls neg. geladenen Hydroxylion, da sich beide Anionen abstoßen. Die abstoßende Wirkung wird um so größer sein, je näher die im Molekül an dem Säurerest lokalisierte elektrische Ladung der noch zu verseifenden Estergruppe liegt. Daher muß die Wirkung im Malonester größer sein als im Bernsteinsäureester.

Die Temp-quotienten haben sowohl bei der sauren wie bei der alkalischen Verseifung den gewöhnlichen Wert, der sich zwischen 2,5 und 3,0 bewegt. Zur Erklärung der eigentümlichen Verhältnisse, in dem die Gschw-konstt. der versch. verseifbaren Gruppen in einem Molekül stehen, reichen die bisher aufgestellten Verseifungstheorien, die eine elektrolytische Diss. des Esters annehmen, nicht aus.

Einen Beitrag zu der so viel umstrittenen Theorie der Hydrolyse von Fetten und Ölen bringt J. Kellner.[1] Er hydrolysiert Palmkernöl nach den versch., in der Technik angewendeten Methoden und forscht nach der Menge der entstandenen Mono- und Diglyceride, um daraus einen Schluß auf die Art der Rk. zu machen. Bei der Alkaliverseifung in wäss. Lsgg. soll das Triglycerid direkt ohne Bildung von Zwischenstufen aufgespalten werden, da die hierbei erhaltene Glycerinmenge mit der theoretischen nach dem Schema $C_3H_5(OR)_3 + 3\,KOH = C_3H_5(OH)_3 + 3\,KOR$ übereinstimmt. Auf das Unrichtige dieses Schlusses weist dann aber R. Wegscheider[2] hin, der früher[3] auf Grund theoretischer Unterss. gezeigt hatte, daß bei einer derartigen Verseifung im heterogenen System merkliche Mengen von Mono- und Diglyceriden nur unter ganz bestimmten und hier nicht erfüllten Bedingungen auftreten können. Mit der von Jul. Meyer[4] u. a. vertretenen und experimentell gut gestützten Theorie der stufenweisen Verseifung stehen die Kellnerschen Versuche durchaus nicht in Widerspruch.

1) Chem. Z. **33**. 453.
2) Ib. **33**. 1220.
3) Jahrb. Elch. **15**. 228 (1908).
4) Ib. **14**. 193 (1907).

Digitized by Google

Bei der Verseifung des Palmkernöls im Autoklaven in Anwesenheit von Zinkoxyd (übrigens auch in Abwesenheit von ZnO) muß man aber nach Kellner die intermediäre Bildung von Mono- und Diglyceriden annehmen, desgleichen[1] bei der Verseifung durch aromatische Sulfosäuren nach Twitchell und durch die Fermente des Rizinussamens. Die Bildung der Mono- und Diglyceride erfolgt nach Kellner um so stärker, je höher die Versuchstemp. ist. In einer dritten Abhandlung untersucht J. Kellner[2] dann die Verseifung der Fette durch Kalk nach Krebitz, die ebenso wie die Alkaliverseifung unter angeblicher Überspringung der Zwischenstufen verläuft. Die Hydrolyse durch Salzsäure hingegen ist wieder ein sich in Stufen abspielender Vorgang.

Die Versuche von J. Kellner, auch die mit Alkali und Kalk durchgeführten, sind, wenn man die Darlegungen Wegscheiders[3] mit heranzieht, doch eine recht hübsche Bestätigung der Theorie von der stufenweisen Verseifung der Fette.

Katalyse. — Eine zusammenfassende Darst. unserer Kenntnisse von den katalytischen Erscheinungen rührt von R. Kremann[4] her.

Die Oxydation org. Stoffe durch Sauerstoff oder Ozon will A. Koch[5] dadurch beschleunigen, daß er zugleich elektrische Entladungen durch das reagierende System hindurchschickt. Die Metallelektroden können in die Fll. eintauchen oder aber auch in einiger Entfernung vom Rk-gefäß angebracht sein. Die katalytische Wirkung soll von dem elektrischen Felde hoher Spannung ausgehen. Das Ganze ist etwas unklar. Eine „katalytische“ Wirkung dürfte kaum vorliegen. Etwas geschickter faßt D. Alexejew[6] ein ähnliches Problem an. Er zerlegt die katalytischen Beeinflussungen elektrolytischer Reduktions- und Oxydationsprozesse in solche, welche auf im Elektrolyten aufgelöste Katalysatoren zurückzuführen sind, und in solche, welche von der Elektrodensubstanz herrühren. Während die katalytischen Wirkungen der gelösten Stoffe, z. B. der Salze des Cers, Titans, Vanadins und anderer Sauerstoffüberträger, besser bekannt und häufiger untersucht sind, ist über die Wirkung des Elektrodenmaterials wenig bekannt. Die älteren Anschauungen nehmen eine

1) Chem. Z. **33**. 661.
2) Ib. **33**. 993.
3) Loc. cit.
4) Mitteil. Naturw. Verein Steiermark **45**. 333.
5) Pharmazeut. Ztg. **54**. 242.
6) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1155.

Digitized by Google

oberflächliche Oxydation der Elektrode an, worauf dann bei Oxydationsprozessen diese oberflächliche Oxydationsschicht auf den Elektrolyten oxydierend einwirkt. Um einen Einblick in den Oxydationsmechanismus zu erhalten, hat Alexejew die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks an Bleisuperoxydanoden bei der Elektrolyse von Ammoniumsulfatlsgg. untersucht. Dabei wird NH_3 bis zu N_2 und NO_2 oxydiert, während NO und NO_2 nicht nachgewiesen werden konnten. Auch Salpeter- und salpetrige Säure traten nicht auf. Zur Erklärung des Fehlens dieser Verbb. wird angenommen, daß das NH_3 durch den elektrolytischen Sauerstoff zuerst zu Hydroxylamin und untersalpetriger Säure oxydiert wird. Das NH_2OH und $(HNO)_2$ sollen dann zu N_2 und N_2O oxydiert werden. In saurer Lsg. geht hauptsächlich die Rk. $(HNO)_2 = N_2O + H_2O$, in alkalischer dagegen die Rk. $2\,HN_2OH + (HNO)_2 = 2\,N_2 + 4\,H_2O$. Die Wirkung der Superoxydanode ist folgende: $2\,NH_2OH + PbO_2 = PbO + N_2 + 3\,H_2O$ oder $2\,NH_2OH + 2\,PbO_2 = 2\,PbO + N_2O + 3\,H_2O$. Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Gleichungen erblickt Alexejew in der Beobachtung, daß verd. Hydroxylaminlsgg. durch festes PbO_2 tatsächlich zu N_2 und N_2O oxydiert werden. Sehr überzeugend ist indessen die ganze Beweisführung nicht.

H. Br. Baker[1] hat sich wiederum mit seinem interessanten Probleme der katalytischen Wirksamkeit von Feuchtigkeitsspuren beschäftigt. Er hat die Ergebnisse seiner Unterss. in einem Vortrage[2] zusammengefaßt. Der einatomige Quecksilberdampf oxydiert sich bei nicht zu hohen Tempp. gar nicht oder nur sehr langsam. Sowie die Hg-Atome aber durch ultraviolettes Licht oder Ra-Strahlen ionisiert werden, tritt sofort Oxydation ein. Ganz analog wirken H_2S und SO_2 selbst bei Ggw. von H_2O-Dampf bei tieferen Tempp. nicht aufeinander ein. In Ggw. von $RaBr_2$ tritt aber sofort S-Absch. ein. Wenn die Gase absolut trocken sind, erfolgt aber keine Rk. Es scheint demnach, daß ein Gasgemisch nur dann mit meßbarer Gschw. reagiert, wenn Ionen und Wasserdampf zugegen sind.

Einige recht unvollkommene Versuche über die katalytische Wirkung von Feuchtigkeitsspuren rühren von J. Meynier[3] her. Er will den Einfluß von H_2O-Dampf auf die Verb. von NO und O_2 zu NO_2 untersuchen, trocknet die Gase über geschmolzenem KOH oder P_2O_5 und leitet sie dann durch 30 cm lange Watteschicht Durch den auch bei scharfem Trocknen nicht vollständig zu beseitigenden Feuch-

1) Chem. N. **99**. 126.
2) Manchester Literary and Philosophical Society 9. 3. 1909.
3) C. r. **148**. 1516.

Digitized by Google

tigkeitsgehalt der Watte wird das vorhergehende Trocknen aber ganz illusorisch gemacht. Die Ergebnisse sind daher unklar.

Das Verhalten der Schwefelsäure, die sehr häufig bei der Esterbildung an Stelle von alkoholischer Salzsäure als Katalysator verwendet wird, bei der Esterbildung hat A. Kailan[1] untersucht. Der Verlauf der Bildung von Äthylschwefelsäure bei 25° in wasserarmem und wasserreicherem Alkohol bei versch. H_2SO_4-Konzz. ist monomol. Die Abhängigkeit der Gschw-konstt. k vom Wassergehalte w und der H_2SO_4-Konz. c wird durch die Formel

$$\frac{1}{k} = 99{,}80 + \frac{7{,}578}{c} - \frac{1{,}101}{c^2} + \left(123{,}7 - \frac{85{,}00}{c} + \frac{14{,}43}{c^2}\right) w + \left(106{,}5 + \frac{251{,}8}{c} - \frac{25{,}47}{c^2}\right) w^2$$

wiedergegeben.

Die Gschw. der Äthylschwefelsäurebildung wird durch HCl-Zusatz zwar erhöht, aber nicht derart, als sich nach Annahme einer $H^{\cdot}$-Katalyse erwarten ließ.

Es wurde dann die Veresterungsgschw. der Hydrozimtsäure unter dem Einflusse von H_2SO_4 gemessen und der monomol. Verlauf des Vorganges festgestellt. Die Abhängigkeit der Gschw-konstt. bei 25° vom Wassergehalte w und H_2SO_4-Konz. wird durch die Gleichung

$$\frac{1}{k} = 0{,}0824 + \frac{0{,}2515}{c} + \frac{0{,}01752}{c^2} + \left(1{,}319 + \frac{2{,}246}{c} - \frac{1{,}336}{c^2}\right) w + \left(-0{,}0480 - \frac{0{,}2062}{c} + \frac{0{,}1091}{c^2}\right) w^2$$

wiedergegeben.

In wasserarmem Alkohol ruft H_2SO_4 eine dreimal schwächere Beschleunigung der Veresterungsgschw. hervor als Salzsäure; auch ist der Wassereinfluß ein geringerer als bei der letztgenannten Säure.

Die im vorhergehenden Berichtsjahre[2] besprochene Unters. von A. Kailan über den Einfluß geringer Wassermengen auf die Gschw. der Selbstveresterung der Trichloressigsäure und anderer org. Säuren hat zu einer hitzigen Diskussion[3] zwischen Heinr. Goldschmidt einerseits und A. Kailan anderseits geführt, in die sich auch R. Wegscheider gemischt hat, ohne daß allerdings etwas anderes als die Priorität H. Goldschmidts dabei herausgekommen wäre.

---

1) W. Mon. **30**. 1.
2) Jahrb. Elch. **15**. 443 (1908).
3) Ib. **16**. 182 (1909).

Digitized by Google

In einer 10. Mitteilung über Katalyse sucht S. F. Acree[1] an der Hand von zahlreichen Belegen aus der Literatur seine Ansicht zu begründen, daß die katalytische Wirkung durch Salze und andere neutrale Stoffe bei der Esterbildung weniger auf eine Änderung in den Diss-verhältnissen des Systems zurückzuführen ist als auf andere wichtigere Faktoren. Acree polemisiert dann wiederum gegen Euler und Stieglitz.

A. E. Smith und K. J. Pr. Orton[2] haben das Tribromphenol durch Essigsäureanhydrid acetyliert und den Vorgang durch Säuren beschleunigt. H_2SO_4 und $HClO_4$ wirken sehr stark beschleunigend, H_3PO_4 verlangsamend. Bei geringen Säurekonzz. ist die Rk-gschw. der Säuremenge proportional. Sehr bemerkenswert ist, daß $HClO_4$ ungefähr 2,5 mal so stark als H_2SO_4 wirkt.

Mit dem Einfluß der Neutralsalze auf die Verseifung durch Wasser hat sich D. R. Kellogg[3] beschäftigt. Er verseifte Äthylacetat mit reinem Wasser, mit 1 proz., 10 proz., 20 proz. und gesättigter KCl-Lsg. im geschlossenen Röhrchen, indem er es 24 Stunden auf 100° erwärmte, nach dem Abkühlen öffnete und auf freie Säure titrierte. Es ergab sich das zum Teil schon lange bekannte Resultat, daß der Ester durch 1 proz. und 10 proz. KCl-Lsg. schneller als durch reines Wasser, durch 20 proz. KCl-Lsg. ebenso schnell, durch die gesättigte Lsg. aber langsamer verseift wird. Diese Ergebnisse wurden durch andere Versuchsreihen bestätigt, in denen der Grad der Verseifung nach je zwei Stunden bestimmt wurde.

Ganz analoge Ergebnisse erhielt Kellogg[4] auch, als er neben KCl auch noch KBr und KJ untersuchte. Mit steigenden Konzz. der Salzlsg. geht die Verseifungsgschw. des Äthylacetats durch ein Maximum, erreicht dann denselben Wert wie bei reinem Wasser, um schließlich neg. zu werden. Die Wirkung ist aber beim KCl stärker als beim KBr, während KJ den geringsten Einfluß auf die Verseifungsgschw. ausübt.

Über die Ursachen dieser Neutralsalzwirkungen kann auch Kellog bisher nichts Genaues aussagen, wie denn dieses Gebiet noch recht dunkel ist.

Der Befund Hudsons[5], daß die Inversion des Rohrzuckers durch Fermente einen streng monomol. Verlauf aufweist, wird durch

1) Am. Chem. J. **41**. 457; vgl. Jahrb. Elch. **15**. 241 (1908).
2) J. Chem. Soc. **95**. 1060.
3) J. Am. Chem. Soc. **31**. 403.
4) Ib. **31**. 886.
5) Jahrb. Elch. **15**. 252 (1908).

Digitized by Google

A. E. Taylor[1] bestätigt, der die Inversion mit Takadiastase und einem sehr wirksamen Hefeinvertasepräparate ausgeführt hat.

Eine recht schöne Unters. über Enzymwirkung rührt von C. S. Hudson und H. S. Paine[2] her. Ebenso wie das Salicin durch starke Säuren in Glukose und Salicylalkohol zerlegt wird, wirkt auch das Emulsin. Bemerkenswert ist nun, daß die abgespaltene Glukose nicht in der üblichen α-Modifikation vom spez. Drehungsvermögen $+110^0$ auftritt, sondern in der β-Form vom Drehungswinkel $+20^0$. Diese β-Form unterliegt aber ebenso wie die α-Modifikation einer Mutarotation, indem sich ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen beiden Formen herstellt. Durch diese Mutarotation und durch die damit verbundene Änderung des Polarisationswinkels werden aber die polarimetrischen Ablesungen bei der Verfolgung des Rk-verlaufes verfälscht und so konnte der Irrtum V. Henris entstehen, daß die Salicinhydrolyse keine monomol. Rk. ist. Durch nicht zu geringen Alkalizusatz wird die Wirkungsfähigkeit des Emulsins vernichtet, desgl. durch Zusatz nicht zu geringer Mengen starker Säuren, wie denn dieses Enzym nur bei H- und OH-Ionkonzz. in der nächsten Nähe des Neutralpunktes reaktionsfähig bleibt. Hudson und Paine haben daher, um den Rk-verlauf der Hydrolyse feststellen zu können, ihre Mischungen von Salicin und Emulsin nach bestimmten Zeiten alkalisch gemacht, wodurch die Wirkung des Emulsins aufgehoben und die Mutarotation sehr schnell beendigt wird, und dann durch polarimetrische Ablesung den Grad der Hydrolyse bestimmt. In Übereinstimmung mit Noyes und Hall[3], welche die Hydrolyse durch starke Säuren vorgenommen hatten, ergab sich auch hier, daß auch diese enzymatische Spaltung monomol. Verlauf besitzt.

E. Baur[4] hat die bekannte Fettspaltung durch Pankreas untersucht.

A. Bach[5] hat die Spaltung der Hypophosphite durch Wasser untersucht, die unter Wasserstoffentw. erfolgt und bei Ggw. von $CuSO_4$ nach Wurtz zur Bildung des noch immer etwas zweifelhaften Kupferwasserstoffs führen soll. Die Rkk. $H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + H_2$ und $H_3PO_2 + 2\,H_2O = H_3PO_4 + 2\,H_2$ werden nun durch Palladiumsalze stark beschleunigt, indem das Palladiumsalz, wie Bach findet, zu metallischem Pd reduziert wird, das dann die Zers. katalytisch

1) J. Biolog. Chem. **5**. 405.
2) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1242.
3) Z. physik. Chem. **18**. 240.
4) Z. angew. Chem. **22**. 97, 305; Seifensieder-Ztg. **36**. 150, 179.
5) Berl. Ber. **42**. 4463.

Digitized by Google

beschleunigt. Eine genauere Unters. zeigte nun, daß die Rk-gschw., gemessen an der H_2-Entw., mit der Konz. des Hypophosphits wächst, aber langsamer als diese. Hingegen nimmt die Rk-gschw. schneller als die Pd-Konz. zu. Unter anderen Eigentümlichkeiten des wasserspaltenden Systems Hypophosphit-Palladium sei noch die Lähmung durch Blausäure und Kaliumcyanid erwähnt; durch diese Stoffe wird auch die Reduktion des Palladiumsalzes zu metallischem Pd verhindert. Bach glaubt eine bemerkenswerte Analogie zwischen der Wirkungsweise des wasserspaltenden Systems Hypophosphit-Palladium und der der Fermente erkennen zu können. Bach nimmt bei der Rk. das Auftreten einer intermediären, unbeständigen Pd-H-Verb. an, die sich aber von dem bekannten Palladiumhydrid Pd_2H unterscheidet. Gestützt wird diese Annahme allerdings durch keine einzige Tatsache.

Die Gschw. der Hydrolyse des Kaliumrutheniumchlorids K_2RuCl_5 haben S. C. Lind und F. W. Bliß[1] durch Messung der elektrischen Leitf. der Lsgg. bestimmt. Bei dieser Hydrolyse bildet sich Chlorwasserstoff: $K_2RuCl_5 + 2\,H_2O = 2\,KCl + 2\,HCl + Ru(OH)_2Cl$. Das Rk-produkt $Ru(OH)_2Cl$ scheint den Vorgang katalytisch zu beschleunigen. In salzsaurer Lsg. ist die Gschw. der Säurekonz. ungefähr proportional. In wäss. Lsgg. hat die Hydrolysengschw. ein Maximum am Anfang, in sauren Lsgg. tritt dagegen eine deutliche Induktionsperiode auf, ähnlich wie sie von Goodwin beim $FeCl_3$ gefunden wurde und die zweifellos mit der Autokatalyse zusammenhängt.

H. N. Mc Coy und H. H. Bunzel[2] haben die Gschw. der Oxydation von Uranosulfatlsgg. durch Luftsauerstoff untersucht, die dem Übergang Ferro → Ferri entspricht. Durch überschüssige Schwefelsäure wird die Oxydationsgschw. verlangsamt. Sie ist überdies dem Quadrate der H-Ionenkonz. umgekehrt proportional. Zinksulfat ist ohne merklichen Einfluß auf die Oxydationsgschw. Dieser Einfluß der Säure kann bei der volumetrischen Analyse des Ur geschickt benutzt werden. Es werden z. B. 50 ccm reiner Uranylsulfatlsg. mit ungefähr 0,3 g Ur mit 55 ccm Wasser und 20 ccm. konz. Schwefelsäure gemischt und auf 100 g reine, 2 cm lange, verkupferte Zn-Stangen gegossen, um das Uran in die titrierbare Uranolsg. überzuführen. Nach einer Viertelstunde wird die Lsg. abfiltriert und das zurückbleibende Zn mit kalter verd. Schwefelsäure nachgewaschen, worauf die Lsg. gegen Permanganat titriert wird.

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 868. 2) Ib. **31**. 367.

Digitized by Google

Die Potentialdifferenz π zwischen einer Pt-Elektrode und einer Urano-Uranylsalzlsg. bestimmen die Vff. zu $\pi = 0{,}615 + 0{,}0298 \lg \frac{UrO_2}{Ur}$ in einer 0,125 molaren H_2SO_4-Lsg., die 0,0493 molar an Uranosalz war. Temp. = 27,5°. Beim Eisen fand Peters in 0,05 molarer HCl-Lsg. das Oxydations-Reduktionspotential erheblich höher, zu 0,987 und 0,984, entsprechend der größeren Reduktionskraft dieser Lsgg. und der größeren Oxydationsgschw.

Die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak erfolgt bei tieferen Tempp. bekanntlich außerordentlich langsam, so daß die Auffindung eines Katalysators von größter Bedeutung für die Ammoniaksynthese wäre. J. Lipski[1] hat nun diese wichtige Synthese unter Benutzung von Nitriden und Hydriden ausführen wollen und das Cer als geeignetes Element von diesem Standpunkte aus untersucht. Die Nitride und Hydride müssen eine mäßige Dissspannung haben, um einerseits hohe Drucke zu vermeiden, und um anderseits keinen allzu kleinen Partialdruck des entstehenden Ammoniaks zu erhalten. Bei der Darst. des Cernitrids aus den Elementen zeigte sich, daß die Rk. trotz der anfänglichen großen Wärmetönung, die bis zum Erglühen gehen kann, nur sehr langsam bis zu Ende geht. Die Versuche, die Diss-spannung des Cernitrids zu messen, führten zu keinem klaren, eindeutigen Ergebnis. Das Gleichgewicht stellt sich nur sehr langsam ein. Wahrscheinlich folgt der Einstellung des Diss-gleichgewichtes an der Grenzfläche noch ein anderer Vorgang, indem sich das entstandene metallische Cer mit dem noch vorhandenen Nitrid zu einer festen Lsg. vereinigt. Die rohen Diss-spannungen werden zu folgenden Werten angegeben:

$t°$	p cm	$t°$	p cm
440	13	675	37
580	>15	715	38
610	34	762	40.

Ein Lsg-mittel für CeN, durch dessen Vermittlung die Dissspannung genauer und bequemer bestimmt werden könnte[2], wurde nicht aufgefunden.

Bei der Behandlung des Cernitrids mit Wasserstoff konnte nachgewiesen werden, daß die Rkk. $3H_2 + CeN = NH_3 + CeH_3$ und $CeH_3 + N_2 = CeN + NH_3$ bei tieferen und mäßigen Tempp. im offenen Gefäß glatt verlaufen, ohne daß der Vorgang $3H_2 + 2CeN = 2CeH_3 + N_2$

1) Z. f. Elektroch. **15**. 189.
2) Vgl. Le Chatelier, Jahrb. Elch. **16**. 82 (1909).

Digitized by Google

nebenhergeht. Cerhydrid reagiert mit Stickstoff, und noch etwas leichter das Cernitrid mit Wasserstoff unter Bildung von Ammoniak am besten zwischen 200° und 300°. Wenn die Gase absolut trocken und rein sind, so ist die Einwirkung eine dauernde. Allein eine minimale Verunreinigung der Gase verdirbt das Präparat oberflächlich und wirkt ganz oder teilweise verzögernd auf die Bildung von NH_3. Mit einer gegebenen Menge Hydrür oder Nitrid kann man dauernd NH_3 erzeugen, wenn man abwechselnd H_2 und N_2 darüber leitet. Der Ammoniakgehalt im Gas erreicht leicht 1 Vol-proz. und mehr. Bemerkenswert ist, daß die Vorgeschichte des benutzten Cerdioxyds ohne Einfluß ist.

Die Verwendung der Metalle der Eisengruppe, vor allem des Nickels, als Katalysatoren bei Vorgängen der org. Chemie scheint ein unerschöpfliches Arbeitsgebiet zu sein. M. Mayer, F. Henseling, V. Altmayer und J. Jacoby[1] haben mit Hilfe von fein verteilten Co und Ni aus Kohlenoxyd-Wasserstoff- und Kohlendioxyd-Wasserstoffgemischen Methan dargestellt. Bemerkenswert ist, daß sich auf diese Weise das Methan synthetisch darstellen läßt. Interessant sind die Ausblicke, die die Vff. mittels dieser katalytischen Methoden für die Leuchtgasindustrie geben.

P. Sabatier und A. Mailhe[2] haben ihre Methode der Hydrierung mittels fein verteilter Metalle bei höheren Tempp. weiter ausgebaut und auf eine größere Anzahl org. Stoffe angewendet.

Auch W. Ipatjew[3] ist seinem Arbeitsgebiete treu geblieben und hat ungesättigte org. Verbb. bei höheren Tempp. und Drucken mittels gewisser Metalloxyde hydrogenisiert. Es wurde NiO und auch CuO verwendet.

E. Orlow[4] hat Kohlenmonoxyd und Wasserstoff mittels Nickel-Palladium katalytisch in Äthylen verwandelt.

J. B. Senderens[5] untersucht jetzt auch andere Stoffe auf ihre katalytische Wirkung bei org. Rkk., die bei höheren Tempp. vor sich gehen. Er hat Äther über erhitzte, frisch gefällte Tonerde geleitet und beobachtet bei einer Rk-temp. von 200° bis 300° als Zersprodukte Äthylen und Wasser. Bei 300° wird auch Alkohol in ähnlicher Weise zerlegt. Bei 240° erhält man aber reichlich Äthyl-

1) J. Gasbeleucht. **52**. 166, 194, 238, 282, 305, 326.
2) Ann. chim. phys. [8] **16** 70.
3) Berl. Ber. **42**. 2089, 2092, 2097.
4) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1588.
5) C. r. **148**. 227.

Digitized by Google

äther. Ganz analog liefern Methyl- und Propylalkohol beim Überleiten über Tonerde bestimmter Temp. Methyläther und Propyläther.

Die katalytische Wirkung der Tonerde wurde noch weiter untersucht.[1] Essigsäure liefert bei 350° Essigsäureanhydrid und dann Aceton. Propionsäure und Buttersäure verhalten sich ähnlich, geben aber geringere Ausbeute. Die Äthylester dieser Säuren liefern bessere Ergebnisse nach dem Schema:

$$2\,RCOOC_2H_5 \rightarrow CO_2 + 2\,C_2H_4 + H_2O + RCOR.$$

C. Paal hat in Gemeinschaft mit mehreren Schülern[2] seine Reduktionsversuche mittels kolloidalen Palladiums an org. Stoffen fortgesetzt. Die Brauchbarkeit dieser einfachen und eleganten Methode scheint ganz hervorragend und der vielseitigsten Anwendung in der org. Praxis fähig zu sein.

Einige Bemerkungen über die Oxydation durch Kontaktwirkung rühren von G. Orlow[3] her, der sich dabei auf an anderen Stellen veröffentlichte Unterss. stützt.

Heterogene Reaktionen. — Eine mit polemischen Ausfällen reichlich versehene Abhandlung über die Gschw. mol. und chem. Rkk. in heterogenen Systemen hat Meyer Wildermann[4] geliefert. Er macht für die Aufstellung der Gschw-gleichung heterogener Systeme sehr energisch seine Prioritätsrechte geltend[5] und behauptet, daß Noyes-Whitney, Nernst-Brunner und Bruner-Tolloczko weiter nichts getan hätten, als seiner Konstt. ihre eigene Interpretation zu geben. Vor allem hat es Wildermann auf die Nernstsche Diffusionstheorie heterogener Systeme abgesehen, die er in Grund und Boden verdammt. Er bringt dann einige Gschw-messungen an Auflsg-versuchen. Erwähnenswert ist seine Methode, aus geeigneten Material homogene Blöcke unter hohen Drucken darzustellen. Es wird die Auflsg-gschw. solcher Blöcke aus Benzoesäure in Wasser bei versch. Tempp. gemessen. Der Temp-koeff. spricht gegen die Diffusionstheorie. Die versch. Varietäten des Gipses geben ebenfalls versch. Auflsg-konstt., was wiederum gegen die Diffusionstheorie sprechen soll.

G. Bredig hat G. A. Brossa[6] zur Fortsetzung der Unterss. über anorg. Fermente veranlaßt und ihn die Iridiumkatalyse des Wasser-

1) C. r. **148**. 927; Bull. soc. chim. [4] **5**. 480.
2) Berl. Ber. **42**. 1541, 1553, 2239, 3930; J. pr. Chem. [2] **80**. 337.
3) Z. physik. Chem. **69**. 499; J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1596.
4) Z. physik. Chem. **66**. 445.
5) Ib. **30**. 348 (1899); Rep. of British Association 1896.
6) Z. physik. Chem. **66**. 162.

Digitized by Google

stoffsuperoxydes studieren lassen. Das kolloidale Ir wurde durch elektrische Zerstäubung mit braunroter bis schwarzer Farbe gewonnen und zersetzt H_2O_2 sehr stark nach einer kinetischen Gleichung erster Ordnung. Alkali übt dabei keinen merklichen Einfluß aus; jedenfalls übt es keine Beschleunigung aus und das Zeitgesetz bleibt auch in alkalischer Lsg. erster Ordnung. Diese Eigentümlichkeit unterscheidet das Ir wesentlich von den früher untersuchten Metallen. Die Säuren können einen charakteristischen Einfluß ausüben und die katalytische Wirkung des Ir-Kolloids steigern. Der Temp-quotient ist 1,6 pro 10°. Jod übt keinen lähmenden Einfluß aus, während derselbe für H_2S, $HgCl_2$, KCy, $HgCy_2$ usw. ebenso wie früher bei Pt, Pd usw. konstatiert wurde.

Die Auflösung eines Gases in einer Fl. ist ein Beispiel für eine Rk. in einem flüssig-gasförmigen System, über dessen Gschw. bisher nichts bekannt ist. Daher hat Julius Meyer[1] die Gschw. der Auflösung von CO_2 in Wasser aus älteren Angaben von Knox, bei denen die Konz-zunahme der Lsg. aus der Leitf-zunahme ermittelt werden konnte, berechnet und unter der gerechtfertigten Annahme, daß in diesem heterogenen Systeme eine Rk. erster Ordnung vorliegt, gute Gschw-konstt. erhalten. Die Dicke der adhärierenden Schicht, welche die im Wasser aufsteigenden CO_2-Blasen umgiebt, wurde mit Hilfe des Diffusionskoeff. der CO_2 nach der Nernstschen Theorie zu 0,009 mm berechnet, liegt also in derselben Größenordnung, wie die Dicke der an festen Stoffen adhärierenden Schichten. Für die Gschw. der Abgabe von CO_2 konnte aus der Knoxschen Arbeit nicht genügendes Versuchsmaterial entnommen werden.

Die richtige Auffassung dieses Vorganges durch Julius Meyer wird durch ganz anders geartete Versuche von W. A. Roth[2] in guter Weise bestätigt und ergänzt. Roth hat den zeitlichen Verlauf der Sättigung von Wasser an N_2O und CO_2 thermometrisch verfolgt und ebenfalls die monomol. Gschw-gleichungen mit Erfolg anwenden können.

P. Vaillant hatte früher[3] ausgeführt, daß die Verdampfungsgschw. bei gegebener Temp. und bei gegebenen Drucken in einem geschlossenen Raume proportional dem Abstande der augenblicklichen Tension f von der Sättigungstension F ist. Demnach ist die in der Zeiteinheit verdampfte Wassermenge $Q = B(F - f)$, wo B eine Konst. ist. Die Konst. B dieser Gleichung, die der heterogenen Gschwgleichung entspricht, wurde daraufhin untersucht, ob sie von Stoffen

1) Z. f. Elektroch. **15**. 249.
2) Ib. **15**. 328.
3) C. r. **146**. 582, 811.

Digitized by Google

abhängig ist, welche die Tension der Fl. erniedrigen. Es ergab sich, daß B für reines Wasser und für verd. Schwefelsäure denselben Wert hat und unabhängig von der Konz. des gelösten Stoffes, der Schwefelsäure ist, während die Form des Verdampfungsgefäßes eine Rolle spielt.

In einer neuen Unters. setzt P. Vaillant[1] diese Betrachtungen fort und sucht sie an Messungen der Verdampfungsgschw. von wäss. Lsgg. von KOH, NaOH, H_3PO_4, KBr, KJ, NaCl, $NaNO_3$, LiCl, $CaCl_2$ und von Glycerin zu bestätigen.

D. Gernez[2] hat einige hübsche Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, wie stabil die labilen Modifikationen des HgJ und des TlJ in Abwesenheit der stabilen Form sein können.

Eine originelle Methode zur Messung der Umwandlungsgschw. in festen Legierungen rührt von G. D. Bengough[3] her. Er erhitzt Stücke der labilen Legierung bestimmte Zeiten hindurch auf bestimmte Tempp., so daß die Umwandlung fortschreitet. Dann bringt er die Umwandlung durch Abschrecken zum Stillstand und macht eine Mikrophotographie. Aus einem, nötigenfalls vergrößerten Abzug dieser Photographie werden nun die einzelnen Phasen ausgeschnitten, worauf ihr Mengenverhältnis bestimmt wird. Aus einem Vergleich der Gewichtsmengen der Bilder versch. lange erhitzter Stücke ergibt sich ungefähr die Umwandlungsgschw.

Kristallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit. — R. Marc hat seine Unterss.[4] über die Kristallisation aus wäss. Lsgg. fortgesetzt[5], und zwar hat er den Vorgang der Auskristallisation übersättigter Lsgg. in geschickter Weise durch Leitf-messungen verfolgt. Es wurde K_2SO_4, Alaun, Ammoniakalaun, Kaliumbichromat und Silberacetat untersucht. In allen diesen Fällen läuft die Kristallisationsgschw. dem Quadrate der Übersättigung proportional. Der Temp-koeff. betrug stets 1,5 bis 1,6 zwischen 0° und 10°. Die Auflsg-gschw. ist unter denselben Bedingungen bedeutend größer als die Kristallisationsgschw. An isomorphen Salzpaaren konnte gezeigt werden, daß die Gschw. versch. Stoffe versch., also eine spez Eigenschaft derselben ist. Dem eigentlichen Kristallisationsvorgang geht stets ein rasch verlaufender Vorgang voraus, der in einer Verarmung der

1) C. r. **148**. 1099.
2) Ib. **148**. 1015; Ann. chim. phys. [8] **17**. 290.
3) Proc. Chem. Soc. **24**. 145.
4) Jahrb. Elch. **15**. 238 (1908).
5) Z. physik. Chem. **67**. 470; Z. f. Elektroch. **15**. 679.

Digitized by Google

Lsg. besteht und als Adsorptionsvorgang angesprochen werden muß. Die Menge, die durch den ersten Vorgang der Lsg. entzogen wird, ist eine Funktion der Konz., und dieser angenähert proportional. Schließlich zeigt Marc, daß alle Theorien, die am Kristall während der Kristallisation eine gesättigte Schicht annehmen, mit den gefundenen Tatsachen unvereinbar sind.

In einer dritten Abhandlung hat R. Marc in Gemeinschaft mit W. Wenk[1] den Einfluß von Lsg-genossen auf die Kristallisationsgschw. des K_2SO_4 untersucht. Als Zusätze unter sonst gleichen Bedingungen dienten NaCl, KCl, KNO_3, $NaNO_3$, K_2CO_3, Na_2CO_3 und K_2CrO_4. Diese Zusätze, die von den Kristallen des K_2SO_4 nicht aufgenommen werden, üben einen Einfluß auf die Kristallisationsgschw. aus und bestätigen dadurch aufs neue, daß das Tempo der Kristallisation unter den gewählten Bedingungen nicht durch einen Diffusionsvorgang geregelt wird. Einige Farbstoffe vermögen die Kristallisationsgschw. sehr stark zu vermindern, ja praktisch vollständig zu hemmen. Diese Eigenschaft hängt eng mit der Fähigkeit zusammen, den Kristall anzufärben. Gleichzeitig üben solche Farbstoffe einen deutlichen Einfluß auf den Habitus der aus ihren Lsgg. gezogenen Kristalle aus. Die Auflsg-gschw. wird durch den Farbstoffzusatz gar nicht beeinflußt, und so wird der Einwand, als könne der Farbstoff mechanisch umhüllend wirken, widerlegt. Durch die Gesamtheit der mit den Farbstoffzusätzen gemachten Beobachtungen erfährt die Theorie, daß dem Kristallisationsvorgang ein Adsorptionsvorgang vorausgeht, eine ganz wesentliche Stütze.

Nach R. Marcellin[2] ist die Bildung der Kristallisationszentren in unterkühlten Schmelzen auf Staubteilchen zurückzuführen, die einer Auslsg. der Kristallisation hervorrufen.

B. M. Jones[3] hat die spontane Kristallisation der übersättigten Lsgg. von $Na_2S_2O_3$ und Na_2CO_3 untersucht und glaubt die Frankenheim-Ostwaldsche Regel, nach der zuerst immer die instabilste Form auftritt, nicht immer bestätigen zu können.

Eine bemerkenswerte Beobachtung rührt von J. H. Walton jr.[4] her, der gefunden, daß sich die Kristallisation übersättigter wäss. Lsgg. durch Membrane hindurch fortpflanzen kann, die für Wasser durchlässig sind. Nur Kautschukhäute sollen eine Ausnahme machen. Hingegen kristallisieren unterkühlte org. Fll. auch durch Kautschukmembranen

1) Z. physik. Chem. **68**. 104; Z. Kristallogr. **47**. 124.
2) C. r. **148**. 631.
3) J. Chem. Soc. **95**. 1672.
4) J. Physic. Chem. **13**. 490.

Digitized by Google

hindurch. Durch Zusatz von Wasser wird aber die Fortpflanzung der Kristallisation des Phenols aufgehoben, während Benzol ohne Einfluß ist. Diese eigentümlichen Verhältnisse sind es zweifellos wert, einmal eingehender erforscht zu werden, da sie wohl zur Kenntnis des osmotischen Verhaltens der Membrane beitragen könnten.

L. Frischauer[1] hat sich mit dem Einfluß der Ra-Strahlung auf die Kristallisationsgschw. des Schwefels beschäftigt. In den bestrahlten S-Tröpfchen wird die Zahl der Kristallisationskeime stark erhöht. Die beobachtete Wirkung scheint aber weniger von den α-Strahlen, als von der induzierten Radioaktivität herzurühren.

Die bekannte Erscheinung, daß die Kristallisationsgschw. unterkühlter Schmelzen mit sinkenden Tempp. durch ein Maximum hindurchgeht, betrachtet J. Perrin[2] als eine Anomalie, die mit dem Gesetz in Widerspruch steht, daß die Rk-gschw. mit abnehmender Temp. ebenfalls abnimmt. Er will die Kristallisationsgschw. als algebraische Summe zweier entgegengesetzt wirkender Erscheinungen auffassen, wie man dies ja schon lange getan hat. Etwas Neues ist in dieser Annahme also wohl kaum enthalten.

H. A. Miers und F. Isaac[3] haben die spontane Kristallisation der Monochloressigsäure und die ihrer Mischungen mit Naphtalin untersucht. $CH_2Cl \cdot COOH$ vermag in drei Modifikationen von den Schmelzpunkten 61,5°, 55° und 50° aufzutreten.

V. Thermochemie.

Thermodynamik. — Eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Thermodynamik unter besonderer Berücksichtigung der erkenntnistheoretischen Seite sucht J. E. Trevor[4] zu geben, und zwar beschäftigt er sich mit der Logik des ersten Hauptsatzes. Er charakterisiert die thermodynamischen Zustandsänderungen und führt dabei den Begriff der „supplementären" Zustandsänderungen ein, die gleichzeitig an den zu einem System verbundenen Körpern vor sich gehen, wenn ein bestimmter Körper dieses Systems eine Zustandsänderung erfährt. Eine eindeutige Zuordnung supplementärer Prozesse findet nicht statt. Besonders zu beachten sind die Fälle, deren supplementäre Zustandsänderung ein mechanischer Prozeß ist, bei denen auch Reibungsvorgänge die Vermittlung übernehmen können.

1) C. r. **148**. 1251; Le Radium **6**. 161.
2) Soc. franç. Physique **289**. 3.
3) Proc. Roy. Soc. **82**. A. 184.
4) J. Physic. Chem. **13** 355.

Digitized by Google

Trevor erblickt die Hauptaufgabe des ersten Hauptsatzes in der Forderung, zu einer quantitativen Formulierung thermodynamischer Zustandsänderungen zu kommen, indem man ihre Beziehungen zu gewissen mechanischen Operationen beachtet. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik wird nun, nachdem die innere Energie eines Körpers definiert worden ist, in streng logischer Weise entw. und in folgender Fassung dargestellt: Die algebraische Summe der mechanischen Energie und der Wärmeenergie, die man einem Körper bei einer Änderung seines thermodynamischen Zustandes zuführen muß, indem er aus einem Zustand A in einen Zustand B übergeht, diese Summe ist gleich der damit zusammengehenden Änderung im Wert einer Energiemenge E des Körpers, welche auf versch. Weise in versch. Zustandsgebieten, aber fortlaufend und in jedem Gebiete gleichartig bestimmt worden ist, und eine willkürliche Konst. enthält:

$$M_{AB} + Q_{AB} = (E_x + E_0)_A^B = E_B - E_A.$$

An dem absoluten Wert des mechanischen Wärmeäqu., ausgedrückt in internationalen elektrischen Einheiten, bringt H. T. Barnes[1] eine Korrektion an, nachdem sich herausgestellt hat, daß die früher von Callendar und Barnes benutzten Clarkelemente wegen der Verwendung von Wasser bei der Reinigung des Merkurosulfats eine um 0,30 Millivolt höhere Spannung als die neuen, ohne Anwendung von Wasser hergestellten Zellen des Bureau of Standards besaßen. Für Westonelemente ergab sich dieselbe Spannungsdifferenz. Unter Zugrundelegung des älteren Clarkwertes, EMK = 1,4342 Volt bei 15°, hatte sich die mittlere Wärmekapazität des Wassers zwischen 5° und 95° zu 4,1868 Joule ergeben. Nimmt man aber den neuen Standardwert der Clarkzelle, EMK = 1,4330 Volt bei 15°, so berechnet sich das mechanische Wärmeäqu. nach den früheren Bestimmungen zu:

Temp.	Joule pro Kalorie	Temp.	Joule pro Kalorie
5°	4,2052	55°	4,1766
10°	4,1926	60°	4,1792
15°	4,1842	65°	4,1817
20°	4,1785	70°	4,1845
25°	4,1748	75°	4,1872
30°	4,1727	80°	4,1901
35°	4,1720	85°	4,1929
40°	4,1720	90°	4,1957
45°	4,1729	95°	4,1985
50°	4,1745		

1) Proc. R. Soc. **82**. A, 390; Electrician **63**. 749.

Digitized by Google

Die mittlere Wärmekapazität des Wassers zwischen 5° und 95° ist also 4,1835, zwischen 0° und 100° 4,1849. Der Wert der 15°-Kalorie ist 4,1842.

Das Nernstsche Wärmetheorem gehört jetzt, dank der unermüdlichen Arbeit seines Urhebers, zum gesicherten Bestandteile der Wissenschaft und darf den beiden älteren Hauptsätzen der Thermodynamik als dritter Wärmesatz an die Seite gestellt werden.

Für die „chemische Konstante" C, die sich aus der Gleichung

$$\ln K = \frac{U_0}{RT} - \frac{\alpha}{R} \ln T - \frac{\beta}{R} T - \frac{\gamma}{2R} T^2 \ldots + \Sigma \nu C$$

ergibt, hatte Nernst beim Wasserstoff den Wert $C = 2{,}2$ angenommen. Indessen ist dieser Wert zu hoch, wie eine eingehendere Diskussion des Versuchsmaterials zeigt. W. Nernst[1] schätzt vielmehr $C = 1{,}6$. Für diesen niedrigeren Wert spricht der Parallelismus der Troutonschen Konstt. und der „chemischen Konstante" C bei einer größeren Anzahl von Stoffen. Auch die Berechnung der von Travers gemessenen Dampfdrucke nach der Nernstschen Formel für lg p liefert einen kleineren Wert für C als 2,2. Schließlich verschwinden eine Reihe von Divergenzen zwischen Rechnung und Versuch bei mehreren Wasserstoffverbb. (CH_4, H_2S, NH_3), wenn man beim Wasserstoff $C = 1{,}6$ setzt. Nernst rechnet daher mit dieser neuen Wasserstoffkonst. weiter bei der Erörterung der Affinität des Wasserstoffes zu den Halogenen.

Für die Gleichgewichtskonst. $K = \frac{[H_2][Cl_2]}{[HCl]^2} = \frac{x^2}{4(1-x)^2}$, wo x der Diss-grad ist, ergibt sich unter der Annahme, daß bei $T = 290°$ $Q = 44000$ ist, auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems die Gleichung $\lg K = -\frac{9554}{T} + 0{,}553 \cdot \log T - 2{,}42$. Diese Gleichung wird an nach drei versch. Methoden ausgeführten Messungen geprüft; nämlich an der EMK der Chlorknallgaskette, an der Diss. des Chlorwasserstoffes bei hohen Tempp. und am Gleichgewicht des Deacon-Prozesses $K' = \frac{[H_2O]^2 \cdot [Cl_2]^2}{[O_2] \cdot [HCl]^2} = \frac{2K^2}{\gamma^3}$, wo γ den sehr kleinen Diss-grad des Wassers bei Atm-druck bezeichnet. An diesen Messungen konnte die auf Grund des dritten Wärmesatzes oben abgeleitete Gleichung für das Gleichgewicht des Chlorwasserstoffs mit befriedigendem Erfolge geprüft werden.

1) Z. f. Elektroch. **15**. 687.

Digitized by Google

In analoger Weise wurde für die Diss. des Bromwasserstoffs die Gleichung

$$\lg K = -\frac{5223}{T} + 0{,}553 \lg T - 2{,}72$$

und für den Jodwasserstoff

$$\lg K = -\frac{540{,}4}{T} + 0{,}503 \lg T - 2{,}35$$

aufgestellt und an dem vorliegenden Versuchsmaterial mit genügendem, zum Teil sogar recht gutem Erfolge geprüft. Ist x der Diss-grad, so ergibt sich aus diesen drei Gleichungen für versch. Tempp.:

T	$100\,x$		
	HCl	HBr	HJ
290°	$2{,}51 \cdot 10^{-15}$	$4{,}14 \cdot 10^{-8}$	6,2
500°	$1{,}92 \cdot 10^{-8}$	$2{,}91 \cdot 10^{-4}$	15,5
700°	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$	$9{,}93 \cdot 10^{-3}$	22,2
900°	$3{,}98 \cdot 10^{-4}$	$7{,}18 \cdot 10^{-2}$	27,0
1000°	$1{,}34 \cdot 10^{-3}$	0,144	29,0
1500°	$6{,}10 \cdot 10^{-2}$	1.19	—
2000°	0,41	3.40	—
2500°	1,30	—	—

Die vorstehenden Zahlen beziehen sich auf das zweiatomige Halogen. Bei hohen Tempp. muß aber auch noch die Diss. in die Atome berücksichtigt werden.

Der Wasserdampf weicht bekanntlich von den Gasgesetzen nicht unerheblich ab. W. Nernst[1] führt diese Anomalie auf die Bildung und den Zerfall von Doppelmolekeln zurück, eine Annahme, die auch schon E. Bose[2] rechnerisch zu verwerten suchte, allerdings ohne befriedigenden Erfolg. Bezeichnet man die theoretische Dichte des Wasserdampfes mit Δ, die beobachtete mit δ, so wird der Diss-grad γ des Gleichgewichtes $(H_2O)_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$ $\gamma = \frac{\delta - \Delta}{\delta}$ und die Gleichung der Rk-isochore liefert die Zustandsgleichung des Wasserdampfes

$$\lg \frac{\delta \gamma^2}{1-\gamma^2} = -\frac{Q}{4{,}571 \cdot T} + B + \lg \frac{T}{p}.$$

Aus einer Diskussion der bisherigen Messungen der Dichte und der spez. Wärme des Wasserdampfes ergibt sich nach Levy für Q der Wert 2519 und für B der Wert 0,1384. Der Dampfdruck des flüssigen Wassers p setzt sich nun aber nach der gemachten An-

1) Verh. D. Physik. Gesell. **11**. 313.
2) Jahrb. Elch. **15**. 151 (1908).

Digitized by Google

nahme zusammen aus dem Dampfdruck p' der einfachen und p'' der doppelten H_2O-Molekeln, so daß $p = p' + p''$ und $p = p' \frac{1+\gamma}{2\gamma}$ ist. Ist nun λ' die Verdampfungswärme des unimol. Wasserdampfes, so ergibt sich aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, wie Nernst auf sehr elegante Weise zeigt,

$$\lg p' = -\frac{\lambda_0'}{4{,}571 \cdot T} + \frac{\alpha}{1{,}985} \cdot \lg T + \frac{\beta}{4{,}571} \cdot T + J'.$$

Die Werte der Konstt. werden aus den Messungen von Holborn und Henning[1] berechnet, woraus sich dann ergibt:

$$\lg p' = -\frac{2931{,}4}{T} - 4{,}94 \cdot \lg T + 0{,}0000496\, T + 23{,}4168.$$

Setzt man $\beta = 0$, so erhält man die etwas einfachere Gleichung:

$$\lg p' = -\frac{29252{,}1}{T} - 4{,}859 \lg T + 23{,}21008.$$

Nach Anbringung einiger kleinen Änderungen erhält Nernst endlich für die Dampfspannungskurve des Wassers die Gleichung

$$\lg p' = \lg p + \lg \frac{1+\gamma}{2\gamma} = -\frac{29363{,}9}{T} - 4{,}94 \lg T + 23{,}44837,$$

welche die vorhandenen Messungen zwischen 0° und 100° erstaunlich genau wiedergibt.

Die Mol-wärme des idealen, d. h. hinreichend verd. Wasserdampfes bei 40° ergab sich zu 8,19 und ist zwischen 0° und 100° nur wenig veränderlich.

Für die Verdampfungswärme des unimol. Wassers ergibt sich die Beziehung $\lambda' = (13422 - 9{,}806\, T)\left(1 - \frac{v'}{v_0}\right)$; und ferner ist $\lambda = \lambda' - Q\frac{1-\gamma}{2}$. Die auf diese Weise berechnete Verdampfungswärme des Wassers λ stimmt mit den von Henning[1] gefundenen Zahlen wiederum überraschend gut überein.

Setzt man bei diesen Rechnungen 1 g-cal. nicht, wie üblich, gleich $41{,}89 \cdot 10^6$ Erg, sondern gleich $41{,}875 \cdot 10^6$ Erg, so wird die Übereinstimmung noch weit besser.

Es wird weiterhin der Dampfdruck des Eises bis nach sehr tiefen Tempp. hin berechnet, indem die spez. Wärme des Eises und des Wasserdampfes festgelegt wird. Für die Verdampfungswärme des Eises stellt Nernst die Gleichung $\lambda = 11938 + 3{,}5\, T - 0{,}0096\, T^2$

1) Jahrb. Elch. **15**. 133 (1908).
2) Ann. Phys. [4] **21**. 878 (1906).

Digitized by Google

auf, die für $T = 273{,}09$ den sehr exakt bestimmten Wert $\lambda = 10743 + 18{,}014 \cdot 79{,}7 = 12178$ liefert. Da nun das Vol. des Eises neben dem Vol. des Wasserdampfes zu vernachlässigen ist, so gilt mit größter Genauigkeit $\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$, und man erhält so

$$\lg p = -\frac{2611{,}7}{T} + 1{,}75 \cdot \lg T - 0{,}00210\, T + C',$$

worin C' sich mit Hilfe des Dampfdruckes des Wassers bei 0° zu 6,5343 ergibt. Die Werte dieser Formel stimmen mit den Messungsergebnissen befriedigend überein.

Für die chem. Konst. des Wassers ergibt sich übrigens der Wert $C = 6{,}534 - \lg 760 = 3{,}653$, während Nernst früher aus den kritischen Daten den Wert 3,6 abgeleitet hatte.

Um den Dampfdruck des Wassers bei tiefen Tempp. darstellen zu können, leitet Nernst unter Zuhilfenahme seines Wärmetheorems und durch umständliches Probieren die Gleichungen ab:

$$\lambda = 11374 + 3{,}5\, T - 0{,}0149\, T^2 - 0{,}09 \cdot 10^{-8}\, T^5 + 0{,}0212 \cdot 10^{-10}\, T^6$$

$$\lg p = -\frac{2488{,}3}{T} + 1{,}75 \cdot \lg T - 0{,}00326\, T - 0{,}00492 \cdot 10^{-8}\, T^{-4} + 0{,}000928 \cdot 10^{-10} \cdot T^5 + 6{,}5343.$$

Diese beiden Formeln sind aber nur Näherungsgleichungen.

Die oben aufgestellte Zustandsgleichung des Wasserdampfes wird nun von H. Levy[1] an der Dichte des Wasserdampfes geprüft. Es zeigt sich, daß die Werte für Δ, die nach der Gleichung

$$\lg \frac{\delta \gamma^2}{1-\gamma^2} = \lg \frac{2\Delta - \delta}{(\delta - \Delta)^2} = -\frac{551{,}04}{T} + 0{,}1384 + \lg \frac{T}{p}$$

berechnet wurden, mit den beobachteten Δ-Werten sehr gut übereinstimmten. Noch schärfer fast war eine Prüfung an den Messungen der spez. Wärme. Unter der Annahme, daß die wahre spez. Wärme bei konstantem Druck $C_{p\,\text{real}}$ sich zusammensetzt aus der Mol-wärme bei konstantem Vol. des diss. Teiles des Gases, aus der Mol-wärme des nicht diss. Teiles des Gases, aus der Wärme, die der Arbeit äqu. ist, welche bei konstantem Druck geleistet wird, und aus der Wärme, welche bei der Diss. verbraucht wird, leitet Levy die Gleichung ab:

$$C_{p\,\text{real}} = C_{v\,\text{ideal}}^{(H_2O)_2} + R(1+\gamma) + R\left[(1-\gamma^2)\frac{\gamma}{2}\,\frac{\frac{Q}{R}+T}{T}\right] + \frac{Q}{T}\left[(1-\gamma^2)\frac{\gamma}{2}\,\frac{\frac{Q}{R}+T}{T}\right].$$

1) Verh. D. Physik. Gesell. **9**. 328.

Digitized by Google

Die hiernach berechnete Tabelle ergibt Werte, welche genauer sind als jede einzelne Messung. Die oben ausgeführte Theorie erklärt insbesondere das Minimum der spez. Wärme, das Wasserdampf von nicht zu kleinem Drucke zeigt, wenn man ihn bei konstantem Drucke erwärmt. Durch die Erwärmung verringern sich zunächst die Doppelmoleküle, deren Diss. die Erhöhung der spez. Wärme über den bei kleinem Druck herrschenden Wert bedingt, und bei weiterer Erwärmung zeigt sich das Anwachsen der spez. Wärme mit der Temp., das allen mehratomigen Gasen eigentümlich ist. Auch der Verlauf der spez. Wärme des flüssigen Wassers dürfte ähnlich aufzufassen sei. Bis etwa 100° absol. erfolgt ein langsames regelmäßiges Ansteigen, dann beginnt die Diss., die ein rapides Anwachsen zur Folge hat. Indem sich bei etwa 250° der Einfluß der Diss. verringert, entsteht die weitgehende Konstanz bei etwa 400° absol., der dann wieder der normale, ziemlich beträchtliche Anstieg folgt, der allen Fll. eigentümlich ist. Bekanntlich beobachtet man in völliger Analogie zu den Verhalten im Gaszustande sogar ein Minimum, das bei etwa 313° absol. liegt.

Auf eine grundlegende Abhandlung W. Nernsts[1] über die Berechnung EMKK aus thermischen Messungen, die sich an sein Wärmetheorem anschließt, wird im Abschnitt „Elektrische Energie" näher eingegangen werden.

Gegen die Art der Anwendung des dritten Wärmesatzes durch J. Johnston[2] hatte im vorigen Berichtsjahre H. Schottky[3] Einwendungen erhoben. Gegen diese Kritik sucht sich nun J. Johnston[4] zu verteidigen, indem er auf die Dampfdruckmessungen von Foote und Smith[5], von Walden[6] und auf seine eigenen hinweist, die durch die Nernstsche Näherungsformel nicht exakt wiedergegeben werden.

Über eine Bemerkung W. Kurbatows zur Troutonschen Konst. wird weiter unten[7] berichtet werden.

F. Kohlrausch und A. Heydweiller hatten vor 15 Jahren die elektrolytische Diss. und die Neutralisationswärme des Wassers aus Daten berechnet, denen bei dem noch wenig zuverlässigen Material

1) Sitzungsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. **1909.** 247.
2) Jahrb. Elch. **15.** 123 (1908).
3) Ib. **15.** 124 (1908).
4) Z. physik. Chem. **65.** 737.
5) Jahrb. Elch. **15.** 118 (1908).
6) Ib. **15.** 120 (1908).
7) Ib. **16.** 235 (1909).

Digitized by Google

nur geringe Zuverlässigkeit zukam. A. Heydweiller[1] nimmt daher die Berechnung der Ionisationswärme und der Ionisationskonstt. des Wassers auf Grund des neueren Materials, insbesondere A. Wörmanns[2] über die Neutralisationswärme von Säuren und Basen, wieder vor. Unter Benutzung der von F. Kohlrausch eingeführten Bezeichnungen α für den Diss-grad, $\frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{dt}$ und $\frac{1}{K_0} \cdot \frac{dK_0}{dt}$ für den Temp-koeff. des Leitv. bei der gegebenen und bei unendlich kleiner Konz., ferner R für die Gaskonst., J für das mechanische Wärmeäqu. und T für die absolute Temp., setzt er die bei der Diss. von $1-\alpha$ Molekülen der Elektrolyten entw. Wärme gleich

$$\frac{R}{J} T^2 (2-\alpha) \left[\frac{1}{K_0} \cdot \frac{dK_0}{dt} - \frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{dt} \right] \text{g-cal.}$$

Darin wird gesetzt

$$\frac{R}{J} = 1{,}85 \left[\text{g-cal.} \cdot T^{-1} \right] \text{ und } \frac{1}{K_0} \cdot \frac{dK_0}{dt} = \frac{1}{u+v} \cdot \frac{d(u+v)}{dt}.$$

Aus den Wörmannschen Werten der Neutralisationswärme wird nach Anbringung einiger Korrektionen dann von Heydweiller die Ionisationswärme s des Wassers abgeleitet, die sich in ihrer Abhängigkeit von der Temp. zwischen 0° und 32° durch die Formel $s = 14617 - 48{,}5 \cdot t$ g-cal. (15°) ausdrücken läßt. Die Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist befriedigend.

$t°$	s ber.	s gef.	$t°$	s ber.	s gef.
0°	14617	14631	18°	13744	13758
6°	14326	14321	32°	13067	13057

Diese Zahlen sind in genügender Übereinstimmung mit den von Noyes auf anderem Wege gefundenen, weichen aber von den Lundénschen erheblich ab. Der Temp-koeff. bei 0° $\frac{1}{s_0} \cdot \frac{ds_0}{dt} = 0{,}003317$ fällt mit dem von Noyes 0,003313 fast zusammen.

Durch die Einführung dieser anderen Temp-funktion für die Ionisationswärme des Wassers ändern sich nun auch die früher von Heydweiller und Kohlrausch benutzten Formeln zur Berechnung des Ionisationsgrades und der Leitf. des reinen Wassers. Unter Benutzung von $s = 27857 - 48{,}5\ T$, $u = 315$ und $v = 174$ bei 18°, bzw. $u = 224{,}3 + 5{,}23\,t - 0{,}0104\,t^2$ und $v = 118{,}5 + 3{,}06 \cdot t + 0.00139\,t^2$, bzw. $u + v = 342{,}8 + 8{,}29 - 0{,}0090\ t^2$, oder bezogen auf Hg : $10^4(u+v) = 322{,}4 + 7{,}80 \cdot t - 0{,}0085 \cdot t^2$ ergibt sich unter Anwendung der früher

1) Ann. Phys. (4) **28**. 503.
2) Jahrb. Elch. **12**. 184 (1905).

Digitized by Google

abgeleiteten Formeln für die Menge α des in 1 ccm ionisierten Wassers die Gleichung

$$\lg \alpha = 30{,}2339 - \frac{3047{,}3}{T} - 12{,}125 \lg T,$$

für die Leitf. des reinen Wassers $k = 0{,}03588$, bezogen auf Hg, für den Temp-koeff. der Leitf. bei 18° der Wert $\frac{1}{k} \cdot \frac{dk}{dt} = 0{,}0583$.

Die Neuberechnung ergibt eine nicht unerhebliche Annäherung an die Werte anderer Forscher. Aus den α-Werten berechnet sich die Ionisationskonst. zu $K_w = \frac{\alpha'^2}{1 - \alpha'}$, wo $\alpha' = 1000\,\alpha$ ist, zu folgenden Werten:

$t°$	$10^{14} \cdot K_w$	$t°$	$10^{14} \cdot K_w$
0°	0,116	50°	5,66
10°	0,281	100°	58,2
18°	0,59	150°	234
25°	1,04	200°	525

Werte, die etwa 25 % größer sind als die von Noyes gefundenen.

Um die Affinität zu bestimmen, mit welcher bei versch. Tempp. ein Mol Wasser von einem Mol wasserfreien Na_2HPO_4 festgehalten wird, verdampft P. Th. Muller[1] das Mol Wasser bei der Temp. T unter seinem eigenen Drucke f, läßt es sich dann auf die Tension f' des Hydraten entspannen und unter diesem Drucke mit dem wasserfreien Salze vereinigen. Die geleistete Arbeit ist dann das Maß der Affinität, also $A = RT \ln \frac{f}{f'}$. Muller findet, daß das thermodynamische und thermochem. Verhalten des Dinatriumhydrophosphats sich gut durch die Gleichungen: $A = 1200{,}58 - 0{,}011\,982\ T^2$ und $Q = 1200{,}58 + 0{,}011\,982\ T^2$ wiedergeben läßt, wo A die freie Energie und Q die Verbindungswärme ist, die bei der Vereinigung von H_2O und Na_2HPO_4 zu gewinnen sind. Der Umwandlungspunkt des Hydrates liegt bei $43{,}5° \pm 0{,}3°$.

A. G. Webster und M. A. Rosanoff[2] zeigen, daß die folgenden versch. Definitionen eines idealen Gases zu gleichen Ergebnissen führen. 1. Ein ideales Gas folgt der Gleichung $p \cdot v = RT$. Die absolute Temp. T muß dann als auf irgend eine andere Weise festgelegt betrachtet werden. 2. Ein ideales Gas erfüllt eine der drei folgenden Bedingungen, von denen jede aus den beiden anderen

1) J. chim.-phys. **7**. 534.
2) Physical. Rev. **29**. 304.

Digitized by Google

hervorgeht: a) $p \cdot v = f(T)$, wo $f(T)$ eine unbekannte Funktion der absoluten Temp. ist; b) die Energie des Gases ist vom Vol. unabhängig, d. h. $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = 0$; c) der Joule-Kelvin-Effekt des Gases ist Null, d. h. $T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = 0$.

Kinetisches. — Vom mol-theoretischen Standpunkte aus ist jede Lsg. ein heterogenes Gebilde: Moleküle des gelösten Stoffes sind getrennt durch nur vom Lsg-mittel erfüllte Zwischenräume. A. Coehn[1] versucht nun, diese Differenziiertheit innerhalb echter Lsgg. mit Hilfe des Ultramikroskops sichtbar zu machen. Wasser wurde auf einem von Spring angegebenen Wege, durch Behandeln mit $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ usw., so weit von allen Suspensionen und Kolloiden gereinigt, daß es optisch leer erschien. In gleicher Weise wurde mit einer 0,5 n Rohrzuckerlsg. verfahren. Hier aber zeigte sich bei sehr guter Beleuchtung durch Sonnenschein ganz unverkennbar der Lichtkegel, also der sichere Nachweis von Diskontinuität. Coehn glaubt, daß dieser Lichtkegel den gelösten Zuckermolekülen zuzuschreiben ist. Ganz einwandfrei erscheint dem Berichterstatter dieser Schluß aber nicht. Denn einmal liefert die Springsche Reinigungsmethode nach den Erfahrungen des Berichterstatters auch bei sorgfältiger Arbeit keine optisch absolut leeren Fll.; diese zeigen vielmehr bei sehr guter Beleuchtung stets, wenn auch sehr schwach, das Tyndall-Phänomen. Zweitens dürfte auch das Ultramikroskop kaum imstande sein, mol. Dimensionen (0,6 $\mu\mu$) sichtbar zu machen, da sein Auflsg-vermögen nach Siedentopfs Berechnung nur bis 6 $\mu\mu$ geht. Schließlich dürfte auch das Sonnenlicht zur Beleuchtung von Molekülgrößen noch zu schwach sein, da die Helligkeit der leuchtenden Teilchen mit der sechsten Potenz des Durchmessers abnimmt.

Die Diskontinuität in Rohrzuckerlsgg. sucht Coehn auch noch durch elektrische Überführungsversuche nachzuweisen. In kolloiden Lsgg., also in zweifellos heterogenen Systemen, wandern die Kolloide unter der Einwirkung des elektrischen Stromes, weil sich an der Oberfläche der kolloiden Teilchen eine elektrische Doppelschicht gegen das umgebende Lsg-mittel herausbildet. Einige Überführungsversuche zeigten nun, daß der Rohrzucker in Säurelsgg., in denen keine Addition von Ionen an das neutrale Zuckermolekül erfolgen soll, zur Kathode wandert. Darin erblickt Vf. den Beweis für eine elektrische

1) Z. f. Elektroch. **15**. 652.

Digitized by Google

Doppelschicht an der Grenzfläche der Moleküle, also den Beweis für die Heterogenität auch der echten Lsgg.

Im vorigen Berichtsjahre hatte H. Sirk[1] mol. Dimensionen auf Grund der kinetischen Anschauungen zu berechnen versucht und die Beziehung $L^3x^2 =$ konst. zu verifizieren gesucht, wo L die mittlere freie Weglänge in mm und x der Raumerfüllungskoeff. ist. Wie M. Reinganum[2] jetzt aber zeigt, ist die zugrunde gelegte ältere kinetische Anschauung unzureichend und muß durch eine andere, von Reinganum entw. ersetzt werden. Während Clausius die Moleküle als elastische Kugeln betrachtete, die weiter keine Wirkung aufeinander ausüben, besitzen die Moleküle nach Reinganum außer den elastischen Stoßkräften noch in größerer Entfernung wirkende Anziehungskräfte. Unter dieser Annahme ergibt sich nach Reinganum dann $L^3 \cdot x^2 \cdot e^{\frac{3c'}{T}} = \frac{1}{320\,N}$, wo c' eine Konst. ist, die mit dem Potential der Anziehungskräfte zusammenhängt. Eine Durchrechnung an mehreren Gasen zeigt, daß diese Gleichung den tatsächlichen Verhältnissen viel besser entspricht als die Sirksche.

Vor einigen Jahren hatte Jeans die Berechnung der Moleküldurchmesser nach der kinetischen Theorie der Gase dadurch auf eine sichere Basis gestellt, daß er noch elektrische Daten heranzog. Nun zeigt W. Sutherland[3], daß hier noch Korrektionen anzubringen sind, da Jeans die Sutherlandschen Anziehungskräfte nicht berücksichtigt hat. Die von Jeans angegebenen Werte entsprechen daher nicht dem wahren Moleküldurchmesser 2a, sondern der Größe $2a\left(1+\frac{C}{T}\right)^{1/2}$, wo C die Sutherlandsche Konst. ist. Für 0° erhält man dann folgende Moleküldurchmesser 2a:

H_2	$1{,}81 \cdot 10^{-8}$ cm	NO . . .	$2{,}15 \cdot 10^{-8}$ cm
He	$1{,}60 \cdot 10^{-8}$ „	O_2	$2{,}25 \cdot 10^{-8}$ „
CO	$2{,}28 \cdot 10^{-8}$ „	Ar	$2{,}22 \cdot 10^{-8}$ „
C_2H_4 . . .	$2{,}75 \cdot 10^{-8}$ „	CO_2 . . .	$2{,}41 \cdot 10^{-8}$ „
N_2	$2{,}46 \cdot 10^{-8}$ „	Cl_2	$3{,}13 \cdot 10^{-8}$ „
Luft . . .	$2{,}38 \cdot 10^{-8}$ „	N_2O . . .	$2{,}77 \cdot 10^{-8}$ „

Eine Schätzung der Atomgröße von H. St. Hatfield ist bereits früher[4] erwähnt worden.

---

1) Jahrb. Elch. **15**. 260 (1908).
2) Ann. Phys. (4) **28**. 142.
3) Phil. Mag. [6] **17**. 320.
4) Jahrb. Elch. **16**. 9 (1909).

Digitized by Google

Für die Bewegung von in ruhenden Fll. suspendierten Teilchen haben A. Einstein[1] und M. v. Smoluchowski auf mol-kinetischer Grundlage die Gleichungen

$$D = \frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{6\pi \cdot \eta P}, \text{ bzw. } D = \frac{64}{27} \cdot \frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{6\pi \cdot \eta \cdot P}$$

abgeleitet, wo D der Diffusionskoeff., N die wirkliche Anzahl der Moleküle in einem g-Molekül, η die Viskosität des Dispersionsmittels und P der Radius der kugelförmig gedachten Teilchen ist. The Svedberg[2] sucht diese Gleichung an zwei Systemen zu prüfen, die sich nur durch die versch. Größe der suspendierten Teilchen unterscheiden. Dann muß sein $\frac{D_1}{D_2} = \frac{P_2}{P_1}$. Es muß also die Teilchengröße umgekehrt proportional sein den Diffusionskoefff. Diese Beziehung konnte an Goldrubinsolen bestätigt werden. Mit Hilfe des experimentell bestimmten Diffusionskoeff. $D_{11,7^\circ} = 0{,}27$ ergibt sich dann $P = 0{,}94$, bzw. nach Smoluchowski gleich 2,16 $\mu\mu$, während Zsigmondy 1 $\mu\mu$ gefunden hatte. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Zum Schluß berechnet Svedberg noch den Durchmesser der Moleküle von H_2, O_2, Cl_2, Br_2 und J_2 aus den Diffusionswerten in Wasser und findet Werte, die mit den nach der kinetischen Gastheorie berechneten ebenfalls recht gut übereinstimmen.

M. de Broglie[3] hat die Brownsche Bewegung in Gasen, z. B. in Tabaksrauch photographisch fixieren können. Es ergab sich weiter, daß beim Tabaksrauch in feuchter Luft neben schweren zu Boden sinkenden Partikelchen kleinere, in lebhafter Brownscher Bewegung befindliche vorhanden sind. Aus den photographischen Messungen berechnet sich für diese Partikelchen $\frac{1}{\Delta^2} = 0{,}7 \cdot 10^5$ qcm im Mittel, wo Δ die im Mittel von einem Partikel in der Zeit t zurückgelegte Wegstrecke ist. Nach Einstein[4] erhält man dann für den Radius des Partikelchens $a = \frac{RT}{N} \frac{t}{3\pi \cdot \mu \cdot \Delta^2}$, wo μ der Reibungskoeff. des Mediums ist. Ist ferner v die Gschw., welche die Partikelchen unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes E annehmen, so ist $E \cdot e = 6 \cdot \pi \cdot a \cdot \mu \cdot v$, wo e die Ladung eines Partikelchens ist. Aus mehreren Messungen ergab sich $a = 4{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm und $e = 4{,}5 \cdot 10^{-10}$ E. S. E., ein Wert, der mit der Einheitsladung des Atoms gut übereinstimmt.

---

1) Jahrb. Elch. **15**. 261 (1908).
2) Z. physik. Chem. **67**. 105.
3) C. r. **148**. 1163, 1315.
4) Jahrb. Elch. **15**. 261 (1908).

Digitized by Google

In Gemeinschaft mit Brizard hat de Broglie[1] dann nach derselben Methode die elektrische Ladung von Nebelteilchen untersucht, die bei versch. chem. Rkk. auftreten. Die Vff. finden, daß die Nebel, welche bei chem Rkk. ohne Temp-erhöhung und ohne Lumineszenz entstehen, ungeladen sind. Derartige Nebel werden an feuchter Luft von konz. Salzsäure, PCl_5, SiF_4, rauchender Salpetersäure gebildet. Bei allen heftigen Rkk. hingegen sind die Nebelteilchen geladen, und zwar mit beiden Vorzeichen. Hierin gehören die Nebel, die bei der Rk. zwischen H_2O und SO_3, P_2O_5, Na usw. entstehen. Ganz analog verhalten sich die Nebelteilchen, welche beim Glühen entstehen, wenn man z. B. Antimonpulver in Chlorgas bringt.

Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle von The Svedberg[2] wird im Abschnitt „Kolloide“ berichtet werden.

J. Perrin hat seine Unterss.[3] über die Brownsche Bewegung fortgesetzt und erhält in Gemeinschaft mit Dabrowski[4] aus Messungen an Mastix und Gummigutt für die Loschmidtsche Zahl den Wert $N = 70{,}75 \cdot 10^{22}$. Der wahrscheinlichste Wert einer Elektronenladung ist $e = 4{,}1 \cdot 10^{-10}$ E. S. E.

Außerdem bestätigt Perrin[5] auch die Einsteinsche Formel über die Rotation runder Körperchen in einer Fl. von bekannter Zähigkeit an einer Mastixsuspension in 27 proz. Harnstofflsg.

Eine recht bedeutende Unters. im Gebiete der kinetischen Gastheorie rührt von M. Knudsen[6] her. Er geht von dem Maxwellschen Gschw-verteilungsgesetz aus und von einer Theorie der Wechselwirkung zwischen Gasmolekülen und fester Wand. Diese neue Theorie sagt, daß ein Gasmolekül, wenn es eine feste Wand trifft, in einer Richtung zurückfliegt, die vollständig unabhängig von der Richtung ist, in welcher es sich der Wand nähert, und daß eine große Anzahl von Molekülen, die ein Flächenelement einer festen Wand treffen, nach dem für die Ausstrahlung glühender fester Körper bekannten cos-Gesetz wieder ausgesandt werden. Unter Zuhilfenahme dieser Theorie leitet Knudsen für eine Gasströmung durch einen Kanal, dessen Breite im Vergleich mit der Länge des Kanals und mit der

---

1) C. r. **148**. 1457, 1596.
2) Z. physik. Chem. **65**. 624; **66**. 752; **67**. 249.
3) Jahrb. Elch. **15**. 263 (1908).
4) C. r. **149**. 477; Ann. chim. phys. [8] **18**. 5.
5) C. r. **149**. 549.
6) Ann. Phys. [4] **28**. 75.

Digitized by Google

Weglänge der Gasmoleküle verschwindend klein ist, wo also das Poiseuillesche Gesetz nicht mehr gilt, die Beziehung ab:

$$Q_t = \frac{1}{\sqrt{\varrho_1}} \cdot \frac{p_1 - p_2}{W}.$$

Hier bedeutet Q_t die in der Zeiteinheit durchströmende Gasmenge, durch das Produkt von Druck und Vol. bei der Temp. t der Röhrenwände gemessen, ϱ_1 das spez. Gewicht des Gases bei dem Druck 1 Dyn/qcm und bei der Temp. der Röhre. Die Strömung geht vom Druck p_1 zu p_2 vor sich. W ist der „Wid. des Strömungskanals" und hängt allein von den Dimensionen der Röhre ab. Bei einer zylindrischen Röhre vom Radius R und der Länge L ist $W = \frac{3}{4\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{L}{R^3}$, so daß $Q_t = \frac{4}{3}\sqrt{2\pi} \cdot R^3 \cdot \sqrt{\frac{1+\alpha \cdot t}{\varrho_0}} \cdot \frac{p_1 - p_2}{L}$ wird.

Dieses theoretisch gefundene Gesetz konnte durch Versuche an kreisförmigen zylindrischen Röhren vollkommen betätigt werden. Für „mol. Strömungen" gilt demnach ein ganz anderes Gesetz als das Poiseuillesche.

Ist die mittlere Weglänge der Gasmoleküle im Vergleich mit dem Verhältnis zwischen dem Areal und dem Umkreis des Querschnittes der Röhre nicht sehr groß oder sehr klein, so gilt ein komplizierteres Gesetz, das sowohl Poiseuilles Gesetz wie auch das Gesetz für die mol. Strömung in sich schließt. Die durchströmende Gasmenge nimmt, wenn man bei kreisförmigen Röhren durch Steigerung des Druckes die mittlere Weglänge verkleinert, für einen gegebenen Druckfall bis zu einem Minimum ab, welches für jedes Gas und für jede Röhre erreicht wird, wenn die mittlere Weglänge 5,0 mal so groß als der Röhrenradius geworden ist. Die durchströmende Gasmenge ist für die rein mol. Strömung 5% größer als für dieses Minimum. Bei weiterer Drucksteigerung nimmt die durchströmende Gasmenge wieder zu. Die mol. Strömung ist zur Bestimmung sehr kleiner Druckunterschiede brauchbar und wird auch über Diss-erscheinungen Aufschluß geben können.

Im Anschluß an diese Abhandlung untersucht M. Knudsen[1] nun den besonderen Fall, daß das Gas durch eine Öffnung ausströmt, deren Dimensionen im Vergleich mit der mittleren Weglänge der Moleküle verschwindend klein sind. Es findet auch in diesem Falle eine rein mol. Strömung statt, die sich wie bei der Strömung durch Röhren dadurch kennzeichnet, daß die in der Zeiteinheit durchströmende Gasmenge, gemessen am Produkt aus Vol. und Druck bei der Temp.

1) Ann. Phys. [4] 28. 999.

Digitized by Google

des Gases, der Quadratwurzel des spez. Gewichtes des Gases bei der Druckeinheit 1 Dyn/qcm umgekehrt proportional, dem Druckunterschied direkt proportional und außerdem nur dem Areal der Öffnung proportional ist. Setzt man in eine Röhre vom Wid. w_1 eine Platte mit einer Öffnung vom Wid. w ein, so wird $Q = \frac{1}{\sqrt{\varrho_1}} \frac{p' - p''}{w + w_1}$ oder die Gewichtsmenge G des hindurchgeströmten Gases $G = \frac{1}{\sqrt{\varrho_1}} \frac{p' - p''}{w + w_1}$.

Diese Gleichung wird experimentell gut bestätigt und außerdem von M. Knudsen[1] zur experimentellen Bestimmung des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0° und höheren Tempp. verwendet. Die gefundenen Werte, z. B. bei 0° gleich 0,0001846, bei 7,1° gleich 0,0003677, stimmen sehr genau mit den nach Hertz extrapolierten Werten überein.

Die Frage: „Ist der Gasdiffusionskoeff. eine Konst. oder ändert er sich mit dem Mischungsverhältnis bzw. Dichtigkeitsgefälle“ wird von A. Lonius[2] auf Grund experimenteller Versuche dahin beantwortet, daß sämtliche Versuche eine deutliche Abhängigkeit des Diffusionskoeff. vom Mischungsverhältnis zeigten, und zwar eine gar nicht so geringe, da immerhin bei den extremsten Werten Unterschiede von 8% auftraten.

Mit der inneren Reibung einiger Gase und Gasgemische bei versch. Tempp. hat sich auf Verlassung von Dorn K. Schmitt[3] beschäftigt. Die Ausführung der Versuche geschah nach der Transpirationsmethode. Durch geringe Beimengungen von O_2 und N_2 wird der Reibungskoeff. des Wasserstoffs beträchtlich erhöht, während H_2 selbst die Reibungskoefff. dieser Gase nur wenig beeinflußt. Eine Prüfung der versch. Formeln zur Darst. der Ergebnisse zeigte, daß die Reibungskoefff. der Gemische von Argon und Helium und von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff durch die Sutherlandsche Formel gut ausgedrückt werden. Die Thiesensche Formel schließt sich den Beobachtungen besser an als die Pulujsche Formel.

Da die zur Bestimmung der Reibungskoefff. der Gase dienenden Schwingungsmethoden eine zu geringe Genauigkeit zulassen und da bei denselben der störende Einfluß der Viskosität des Aufhängedrahtes nie vollständig zu eliminieren ist, hat G. Zemplén[4] die Bestimmung des Koeff. der innern Gasreibung auf einem neuen Wege,

1) Ann. Phys. [4] **29**. 179.
2) Ib. [4] **29**. 664.
3) Ib. [4] **30**. 393.
4) Ib. [4] **29**. 869; vgl. Jahrb. Ech. **16**. 18 (1909).

Digitized by Google

nach der Ablenkungsmethode versucht, indem das Drehmoment der Gasreibung direkt an der Ablenkung einer aufgehängten Hohlkugel gemessen wurde, wenn eine zweite, ihr konzentrische Hohlkugel gleichmäßig um den Aufhängedraht rotierte. Für trockne Luft erhielt Zemplén den Wert $\eta_{18} = 1{,}9114 \cdot 10^{-4}$ mit einer Genauigkeit von $1\,‰$. Für Luft, die bei Zimmertemp. mit Feuchtigkeit gesättigt war, wurde ein um $0{,}8\,\%$ größerer Wert erhalten. Die Formel von Puluj für Gasgemische lieferte dagegen einen um $2\,\%$ geringeren Wert.

G. W. Todd[1] hat die Wärmeleitf. der Luft bestimmt, indem er eine Luftschicht zwischen zwei parallele, horizontal gelagerte Platten einschloß, von denen die obere Platte zur Vermeidung der störenden Konvektionsströmungen die höhere Temp. besaß. Die Messung der Temp-differenzen der Platten erfolgte durch Thermoelemente. Die Wärmeleitf. der Luft ergab sich so bei Atm-druck und bei 55° zu 0,0000564, bei einer etwas andern Anordnung zu 0,0000571. Für andere Gase wurden nach derselben Anordnung folgende Werte erhalten:

CO_2	0,0000411	NO_2	0,0000882
O_2	0,0000593	N_2	0,0000569
NO	0,0000554		

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Joule-Thomson-Effektes bringt W. A. D. Rudge[2] in ein elektrisch geheiztes Kalorimeter eine kleine Kugel mit flüssigem Kohlendioxyd, das daraus durch eine sehr feine Öffnung entweichen kann. Die Abkühlung des Kalorimeters setzt sich zusammen aus der Verdampfungswärme und dem Joule-Thomson-Effekt des CO_2. Aus einer bei ca. 20° angestellten Versuchsreihe berechnet Rudge, daß sich das Kohlendioxyd während des Ausströmens um 1,894° pro Atm.-Druckverminderung abkühlt.

M. Planck[3] hatte darauf hingewiesen, daß jene Zustandsgleichungen — die kanonischen —, welche die Entropie S als Funktion der Energie E und des Vol. V wiedergeben, einen prinzipiellen Vorzug vor den gewöhnlichen Formen haben, in denen der Druck p als gegebene Funktion der Temp. T und des Vol. V auftritt. Ganz abgesehen davon, daß aus den letzteren Formen die spez. Wärmen eindeutig nicht zu ermitteln sind, ließen sich p und T für eine Schar von Molekeln nur definieren durch Mittelwerte, und zwar p durch den Mittelwert der Bewegungsgrößen, T durch den Mittelwert der kine-

1) Proc. R. Soc. **83**. A, 19.
2) Phil. Mag. [6] **18**. 159.
3) Sitzungsb. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. **1908**. 633.

Digitized by Google

tischen Energie der Molekeln, während hingegen V und E für jeden beliebig herausgegriffenen Teil der ganzen Molekelschar bestimmte Werte besitzen. Mit dem Zusammenhange der gewöhnlichen Zustandsgleichungen mit den kanonischen und ihrer Ableitung daraus beschäftigt sich im Anschluß an M. Planck jetzt auch A. Wassmuth[1] in einer rein theoretischen Unters.

H. Happel[2] hat einen Versuch angestellt, das Gesetz der korrespondierenden Zustände zu erweitern. Er geht von der Clausius-Mosottischen Formel $\frac{b}{4v} = \frac{K-1}{K+2}$ aus, wo K die DC, $\frac{b}{4}$ das Vol. aller in der Masseneinheit enthaltenen Moleküle und v das spez. Vol. bedeutet. Die sich hieraus ergebende Beziehung $\frac{K-1}{K+2} \cdot v = \text{konst.}$ scheint nun für diejenigen Stoffe, für die $K = n^2$ ist (n = Brechungsexponent), wenn auch nicht genau, so doch in roher Annäherung zuzutreffen, während für $K \neq n^2$ beträchtliche Abweichungen auftreten. Für Stoffe, die miteinander korrespondieren, ist nun $\frac{b}{v} = \frac{b}{v_k} \cdot \frac{v_k}{v}$ unter gleichen Umständen gleich groß. Daher muß auch für solche Stoffe die DC unter korrespondierenden Umständen gleich groß werden. Eine Prüfung dieser Folgerung an versch. Material bestätigte im großen und ganzen ihre Richtigkeit.

Es sei dann auf einige Abhandlungen von G. Rudorf[3] und H. Happel[4] hingewiesen, in denen versucht wird die Zustandsgleichungen auf die Edelgase anzuwenden.

Die idealen Gasgesetze sind bekanntlich nur als Grenzgesetze zu betrachten und das abweichende Verhalten der Stoffe hat zur Einführung von Hilfsannahmen geführt. K. Drucker[5] sucht diese Anomalien chem. zu interpretieren, indem er annimmt, daß Gase und Fll. unter beliebigen Bedingungen von Druck und Temp. sich als Gemische von miteinander in Gleichgewichtsbeziehungen stehenden polymeren Stoffen auffassen lassen, von denen jeder sich wie ein idealer Stoff verhält. Alle thermisch-mechanischen Eigenschaften lassen sich auf dieser Grundlage darstellen, ohne daß die Grundannahmen der mol-kinetischen Theorien hinzugezogen zu werden brauchen. Für Fll. ergibt sich noch der wichtige Satz, daß sie als verd. Lsgg.

1) Ann Phys. [4] **30**. 381.
2) Physik. Z. **10**. 687.
3) Ann. Phys. [4] **29**. 751; Phil. Mag. [6] **17**. 795; Z. f. Elektroch. **15**. 746, 748.
4) Ib [4] **30**. 175.
5) Z. physik. Chem. **68**. 616.

Digitized by Google

niederer Komplexe in einer großen Masse hochkomplexer, reaktionsträger Substanz aufzufassen sind.

Schmelzpunkte. — Eine recht schätzenswerte Unters. über Schmelzpunktsbestimmungen rührt von W. P. White[1] her, in der er die bei zahlreichen Versuchen als wichtig und zweckmäßig erkannten Versuchsbedingungen mitteilt, die bei einer einwandfreien Schmelzpunktsbestimmung erfüllt sein müssen. Er zeigt zuerst die außerordentlich großen Schwierigkeiten zur exakten Bestimmung der wahren Schmelzpunkte, der von den verschiedensten Umständen merklich beeinflußt werden kann. Die Schmelz- und Erstarrungskurven zeigen fast niemals den von der Theorie verlangten scharfen Temp-knick und darauf folgenden horizontalen Verlauf, sondern sind mehr oder weniger geneigt. Bei den Schmelzpunktskurven wird dieser schräge Verlauf meistens durch Verunreinigungen hervorgerufen, so daß dem wahren Schmelzpunkte das obere Ende des schiefen Astes entspricht. Sehr viskose Stoffe, vor allem B- und Si-Verbb., zeigen störende Schmelzverzögerungen, die wohl, wie weiter unten in einer Arbeit von Tammann auseinandergesetzt wird, mit der geringen Wärmeleitf. im Zusammenhang stehen dürfte. White erörtert als andere Fehlerquellen, die sich in der schiefen Temp-kurve zu erkennen geben, dann noch die unkonst. Wärmezufuhr, den Einfluß des Wärmegefälles in der Substanz und von zufälligen Unregelmäßigkeiten in der Tempverteilung. Störend kann dann noch wirken die Wärmeleitung durch das angelegte Thermoelement, die elektrische Leitf. der schmelzenden Masse, die Inhomogenität und Unreinheit des Thermoelements. Auch Änderungen der Schmelzmasse durch Kristallisationsvorgänge und die Diathermansie der Schmelzmasse können die Neigung der Schmelzkurven vergrößern.

In einer zweiten Abhandlung bringt W. P. White[2] dann Angaben über die günstigsten Versuchsanordnungen für Schmelzpunktsbestimmungen bei hohen Tempp. Platinwid-öfen sind nach ihm bis 1600° am besten geeignet, wobei Chargen von ungefähr 2,5 g anzuwenden sind. Über die Art der Heizung, der Schmelzgefäße, der thermoelektrischen Temp-messung usw. sind eingehende Angaben gemacht, auf die hier nur verwiesen werden kann.

Ein origineller Schmelzpunktsbestimmungs-App., der sich auch zur Lsl-bestimmung kleiner Substanzmengen benutzen lassen soll, rührt von H. Stoltzenberg[3] her. An dem üblichen Beobachtungs-

1) Am. J. Science Sill. [4] **28**. 453.
2) Ib. [4] **28**. 474. 3) Berl. Ber. **42**. 4322.

Digitized by Google

rohr, das mit Paraffinöl, konz. Schwefelsäure od. dgl. gefüllt ist und in das das Thermometer mit dem Schmelzpunktsröhrchen eintaucht, ist eine Glasspirale angebracht, die unten ein- und oben wieder ausmündet. Mit Hilfe eines Stromes von Gasblasen wird die Heizfl. durch die Heizschlange hindurchgetrieben. Der Thielesche App. scheint allerdings einfacher zu sein, da er die Bewegung der Heizfl. allein durch Wärmekonvektion in genügender Weise bewirkt.

Mit der Frage nach der Überhitzung von Kristallen hat sich G. Tammann[1] beschäftigt. Die Herst. eines dauernd über seine Schmelztemp. erhitzten Kristalles scheint nach unseren Erfahrungen nicht möglich zu sein. Wohl aber ist es nicht ausgeschlossen, daß ein Kristall bei genügend rascher Wärmezufuhr und genügend geringer Kristallisations- und Schmelzgschw. während des Schmelzens vorübergehend über seine Schmelztemp. erwärmt werden kann. Diese Überhitzung darf aber nicht als das Analogon der Unterkühlung einer Schmelze aufgefaßt werden. Denn Fll. kann man häufig leicht bei Tempp. unterhalb ihres Schmelzpunktes frei von Kristallen als mehr oder weniger instabile Gebilde realisieren; aber Kristalle können bei Tempp. oberhalb ihres Schmelzpunktes nur im Zustande des Schmelzens realisiert werden. Dieser fundamentale Unterschied kann darauf zurückgeführt werden, daß die Zahl der Punkte, in denen die Schmelzung im Kristall eintritt, im Vergleich zur Anzahl der Punkte, in denen die Kristallisation in einer Fl. eintritt, außerordentlich groß ist, was vom Standpunkte einer mol.-kinetischen Auffassung durchaus plausibel ist.

P. Pawlow[2] spinnt seine Gedanken über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes und des Dampfdruckes[3] von der Korngröße mit großer Zähigkeit weiter aus und bringt eine kleine Ergänzung zu seinen früheren Darlegungen.[4]

Eine sehr scharfe und nicht unberechtigte Kritik muß sich P. Pawlow von P. v. Weimarn[5] gefallen lassen, der ihm weitgehende Unkenntnis der einschlägigen Literatur und Nachahmung fremder Beobachtungen vorwirft und der ihm auch seine theoretischen Ergebnisse zerpflückt.

Nach C. Féry und C. Chéneveau[6] sind die Verschiedenheiten in den Angaben über den Schmelzpunkt des Platins auf äußere Um-

1) Z. physik. Chem. **68**. 257.
2) Jahrb. Elch. **15**. 266 (1908).
3) Ib. **16**. 72, 86 (1909).
4) Z. physik. Chem. **65**. 545; J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1779.
5) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1434. 6) C. r. **148**. 401.

Digitized by Google

stände bei der Schmelzpunktsbestimmung zurückzuführen. So schmolz ein horizontal gelagerter Pt-Draht in der farblosen Flamme des Mekerbrenners bei 1690°, ein vertikal gelagerter bei 1710°. Im Mekergebläse schmolz er bei 1740°, im oxydierenden Sauerstoffgebläse bei 1700°, im reduzierenden bei 1740°. Die Tempp. wurden optisch gemessen. Auch die Atm. kann von Bedeutung sein, indem das starke Stäuben des Pt-Drahtes in sauerstoffhaltiger Umgebung einen zu niedrigen Schmelzpunkt vortäuscht.

Die Ergebnisse der Féry-Chéneveauschen Unters. werden eingehend von W. Waidner und G. H. Burgess[1] besprochen. Sie kommen zu dem Schluß, daß die Unsicherheit in bezug auf den Schmelzpunkt des Platins doch wohl nicht so erheblich ist. Die Abweichungen der einzelnen Forscher sind wohl darauf zurückzuführen, daß die Thermoelemente bei 1700° nicht mehr ganz zuverlässig und übereinstimmend sind und daß auch die optischen Methoden nicht ganz zweifellos arbeiten. Die Strahlungsmessungen ergeben für den Schmelzpunkt des reinen Platins den Wert $1770 \pm 70°$.

Den Kohlenstoff glaubt M. La Rosa[2] geschmolzen zu haben, und zwar mittels des selbsttönenden Lichtbogens. Bei Betätigung einer gewöhnlichen Bogenlampe in Funkenmesserform mit vertikalen Kohlen, die von reinem Kohlenstaub umgeben und mit 300 Volt betrieben wurde, zeigten sich in dem Kohlenpulver Krusten, die durch das sukzessive Ansammeln feinster Kohlentröpfchen entstanden sind; d. h. die durch die intermittierende Entladung getroffenen Kohlenteilchen haben den flüssigen Zustand erreicht und sich mit den Elektroden verschweißt.

Recht überzeugend ist dieser indirekte Beweis für das Schmelzen des Kohlenstoffes gerade nicht.

Den Schmelzpunkt des unreinen Thoriums bestimmt H. v. Wartenberg[3] zu 1690°, wobei als Konst. des Wienschen Strahlungsgesetzes $c = 14600$ gesetzt ist.

Umwandlungspunkte. — Über das Auftreten von Umwandlungspunkten in Ein- und Mehrstoffsystemen ist bereits im Abschnitt „Heterogene Gleichgewichte“ wiederholt berichtet worden. Es sei hier noch eine Unters. von W. Rosenhain[4] über die Umwandlungspunkte von Stahl erwähnt, die er aus der Form der Abkühlungs-

1) Cr. r. **148**. 1177.
2) Ann. Phys. [4] **30**. 369; C. r. **148**. 475, 616.
3) Z. f. Elektroch. **15**. 870.
4) Proc. Phys. Soc. **21**. II, 180 (1908).

Digitized by Google

kurven entnimmt. Eine Rekaleszenz, die bei 580° auftritt, schreibt er nicht dem Stahl zu, sondern einer polymorphen Umwandlung der im Porzellan enthaltenen Kieselsäure, da auch die reine kristallisierte Kieselsäure sich bei dieser Temp. umwandeln soll.

Indessen kann diese Angabe von T. A. Lindsay[1] nicht bestätigt werden. Lindsay hat nach der Abkühlungsmethode die Umwandlungen in einem 98proz. Nickel aufgesucht und merkwürdig viel Rekaleszenzen gefunden, nämlich bei 660°, 525°, 440 bis 370° und 370 bis 285°.

Eine Unters. von J. Shukow[2] über den Wärmeeffekt der magnetischen Umwandlung des Ni und Co führt zu dem Ergebnis, daß die EMKK des Ni und Co bei den Umwandlungstempp. 340° bzw. 1000° eine starke Änderung erfahren, daß eine Wärmetönung, und zwar eine nur geringe, bei der Umwandlung des magnetischen Co bei 985° in unmagnetisches Co auftritt.

Eine recht hübsche Unters. über die Änderungen der Umwandlungstemp. des Glaubersalzes durch Zusätze eines dritten Stoffes rührt von E. Biron und S. Malczewski[3] her. Sie leiten für die Erniedrigung der Umwandlungstemp. dt durch einen Stoff dm die Gleichung $\frac{dt}{dm} = -i\frac{RT^2}{Q}$ ab, wo Q die Schmelzwärme des Hydrates in Ggw. der beim Umwandlungspunkt koexistierenden flüssigen Phase ist. Diese Formel wird an Versuchen mit Traubenzucker, Äthylalkohol, NaCl, NaBr, NaJ und Na_2CrO_4 angenähert bestätigt.

Siedepunkte. — In einer recht sorgfältigen Abhandlung weist C. v. Rechenberg[4] auf eine wenig beachtete Fehlerquelle bei Siedepunktsbestimmungen unter vermindertem Druck hin. Der Raum des Destillierkolbens, in dem sich das Thermometer befindet, steht mit dem Manometer gewöhnlich nicht direkt in Verb. Es liegen vielmehr Glasröhren und Schläuche von engem Durchmesser dazwischen, die ein Abdrosseln der Dämpfe bewirken und dadurch zur Folge haben, daß das Manometer einen anderen Druck anzeigt, als im Thermometerraum herrscht. Dieser Hinweis ist zweifellos berechtigt und die Kritik, die v. Rechenberg im Anschluß hieran an den Schlüssen übt, die Krafft aus seinen experimentell sonst vortrefflichen Siedeversuchen unter sehr stark verminderten Drucken zieht,

1) Edinb. Proceed. **29**. 57.
2) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1748.
3) Ib. **40**. 1619.
4) J. pr. Chem. [2] **79**. 475.

Digitized by Google

entbehrt nicht der inneren Grundlage. Zweifellos entsprechen bei den Krafftschen Verss. die Temp.- und Druckangaben infolge dieser Fehlerquelle einander nicht.

An den Nachweis dieser Fehlerquelle knüpft sich eine längere Diskussion, in der Krafft[1] aber seine Ideen über das Sieden als Überwindung der Schwere und über die Vakuumdestillation aufrecht zu erhalten sucht.

F. Krafft[2] sucht in Gemeinschaft mit mehreren Schülern die „Temp. der beginnenden Verdampfung bei 0 mm Druck" zu bestimmen, ein Begriff, der aber wohl völlig verfehlt ist. Er bringt in ein Glasrohr z. B. Arsen, evakuiert vollständig und erwärmt das As nun längere Zeit auf bestimmte Tempp. Die Temp., bei welcher zuerst eine Sublimation zu erkennen ist, ist die oben gesuchte Temp. Es ist indessen Tatsache, daß das Erkennen des Sublimationsproduktes kein eindeutiges Kriterium ist und daß anderseits die verzögernde Wirkung einer tieferen Temp. durch längere Zeitdauer vollständig ausgeglichen werden kann. Die für das Arsen angegebene Temp. der beginnenden Verdampfung bei 0 mm von 96° ist daher mit einer gewissen Willkür behaftet. Ganz analog verhält es sich mit der Feststellung der „Temp. rascher Sublimation bei 0 mm", die für As zu 325° angegeben wird. Diese Tempp. sind eben zu wenig definiert, um als Fixpunkte dienen zu können. Damit entfallen denn auch alle weiteren Schlüsse, z. B. daß die Differenz der beginnenden Verdampfung und der raschen Sublimation unter 0 mm (325° — 96° = 229°) gleich der Differenz der Temp. raschen Sublimierens unter 0 mm und 760 mm ist (554° — 325° = 229°).

Die anderen Arbeiten Kraffts behandeln dasselbe Problem.

Als thermometrischen Fixpunkt hat N. Eumorfopoulos[3] auf Veranlassung Callendars den Siedepunkt des Schwefels unter allen denkbaren Vorsichtsmaßregeln zu 443,58° bestimmt. H. L. Callendar[4] aber hält auch diese Bestimmung nicht für absolut einwandfrei, solange nicht die Ausdehnung des Quecksilbers bis zu diesen Tempp. genau bekannt ist.

L. Tschugaeff[5] hat die Siedepunkte einiger Selenomerkaptane gemessen und mit denen der entsprechenden O- und S-Verbb. verglichen.

---

1) J. pr. Chem. [3] **80**. 242, 449, 469, 547.
2) Berl. Ber. **42**. 202, 206, 210.
3) Proc. R. Soc. **81**. A, 339.
4) Ib. **81**. A, 363.
5) Berl. Ber. **42**. 49.

Digitized by Google

	Siedepunkt	Δ		Siedepunkt	Δ		Siedepunkt	Δ
CH_3OH	64,5°	13,5	CH_3SH	—	—	CH_3SeH	—	—
C_2H_5OH	78°	19	C_2H_5SH	37°	30	C_2H_5SeH	53,5°	30,5
C_3H_7OH	97°	20	C_3H_7SH	67°	30	C_3H_7SeH	84°	30
C_4H_9OH	117°		C_4H_9SH	97°		C_4H_9SeH	114°	

Die Atomrefraktion des Selens in den Selenomerkaptanen ergab sich zu 10,78.

Eine ähnliche Regelmäßigkeit in der Änderung des Siedepunktes, wie hier beim Ersatz des Sauerstoffes durch Schwefel und dann durch Selen, findet J. C. Earl[1] beim Ersatz von Chlor durch Brom in einer größeren Anzahl org. Verbb. Ersetzt man 1 Cl durch 1 Br, so steigt der Siedepunkt um 23 bis 24°. Bei Ersatz von 2 Cl-Atomen durch 2 Br-Atome ist die Differenz rund $48 = 2 \cdot 24$, bei 3 Atomen $72 = 3 \cdot 24$. Ersetzt man Chlor durch Jod, so beträgt die Erhöhung des Siedepunktes pro Atom 30°. Da der Unterschied der Siedepunkte des Chlors und Broms $92{,}4° = 4 \cdot 23{,}1°$ beträgt, so muß man die beiden Elemente nach Earl als tetraatomare Moleküle betrachten.

Die Siedepunkte von Metallen hat H. C. Greenwood[2] zu bestimmen versucht, indem er dieselben in einem Graphittiegel in einen elektrischen Wid-ofen brachte, die Oberfläche des Metalles beobachtete und die Temp. durch ein Wannerpyrometer feststellte. Als Siedepunkt wurde die Temp. angenommen, bei der ein Aufwallen der Metalloberfläche beobachtet wurde. Die so gefundenen Werte sind zwar nicht ganz einwandfrei, dürften aber doch wohl angenäherte Gültigkeit besitzen.

Aluminium . .	1800°	Kupfer	2310°	Mangan . . .	1900°
Antimon . . .	1440°	Eisen	2450°	Silber	1955°
Wismut . . .	1420°	Blei	1525°	Zinn	2270°
Chrom	2200°	Magnesium . .	1120°		

Molekulargewichtsbestimmungen. — R. Meyer und K. Desamari[3] weisen darauf hin, daß bei Mol-gewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode sehr erhebliche Fehler durch kleine Luftdruckänderungen hervorgerufen werden können, wenn es sich um Stoffe von hohem Mol-gewichte, also um kleine Temp-erhöhungen handelt. Bei einer ebullioskopischen Mol-gewichtsbestimmung des

1) Chem. N. **100**. 245.
2) Proc. R. Soc. **82**. A, 396.
3) Berl. Ber. **42**. 2809.

Digitized by Google

Tribromresorcins in Benzol wurde infolge einer Änderung des Luftdruckes von 0,58 mm (berechnet) eine Temp-änderung von 0,025° beobachtet. Das berechnete Mol-gewicht schwankte infolge dieser Temp-änderung zwischen 561 und 841 und kommt mit dem Mittel 711 dem theoretischen Werte 690 für $(C_6H_3O_2Br_3)_2$ ziemlich nahe. Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquelle ergab sich für das Tribromresorcin in siedendem Benzol also das doppelte Mol-gewicht, für Anthrachinon, Tetrabromphenolphtaleindiäthyläther, Tetrabrom-3, 5, 3′, 5′-biresorcin und für Pentabromresorcin, sowie für Tetrabromphenolphtalein in siedendem Aceton aber das normale Molgewicht.

Die Mol-größe anorg. Salze in siedendem Methylacetat haben J. Schröder und H. Steiner[1] auf ebullioskopischem Wege bestimmt.

Salz	g Salz in 100 g Lösungsmittel	Löslichkeit beim Siedepunkt	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet
NaCNS	0,11—0,96	12,00	42,3— 62,0	81,1
KCNS	0,16—0,54	0,85	53,3— 60,0	97,2
LiCl	0,13—0,19	0,24	32,1— 41,2	42,5
LiBr	0,23—5,33	35,00	38,0— 88,0	87,0
LiJ	0,21—3,29	—	58,3—104,0	134,0
LiCNS	0,08—0,69	—	32,0— 43,6	65,1
$Ca(NO_3)_2$	0,24—2,87	53,00	101,4—162,0	164,2
BaJ_2	0,72—3,46	4,10	207,8—328,0	391,3
$CoBr_2$	0,32—5,05	10,70	95,0—142,3	218,9
$Co(NO_3)_2$	0,39—2,73	16,40	98,6—145,7	183,1
$Zn(NO_3)_2$	0,39—3,85	—	100,7—189,1	189,5
CdJ_2	0,70—1,50	2,10	176,8—183,3	366,3
$CuCl_2$	0,13—0,37	0,58	68,4(?)—66,4	134,5
$CuBr_2$	0,49	0,68	195	223,5
$HgCl_2$	0,90—19,23	46,00	231,0—265,0	271,0
$HgBr_2$	1,14— 6,94	24,00	296,2—318,0	360,0
HgJ_2	1,06— 1,76	2,30	335,0—404,2	454,0
$Hg(NO_3)_2$	0,56— 1,68	2,30	250	252,1
$SnCl_4$	0,41— 3,18	15,70	108,0—124,0	190,0
$BiCl_3$	0,66— 6,21	—	189,1—270,0	314,8

Aus besonderen Versuchen mit Naphtalin, Diphenylamin, Kampfer und Benzil ergab sich die mol. Siedepunktserhöhung zu 20,61, woraus sich die Verdampfungswärme zu 105,3 Kal. berechnet, in guter Übereinstimmung mit anderen Angaben.

1) J. pr. Chem. [2] **79**. 49.

Digitized by Google

Das Mol-gewicht des $UrCl_4$ bestimmen L. Rügheimer und L. Gonder[1] in siedendem Wismutchlorid zu 373, während sich der Wert 380,3 berechnet.

Das Mol-gewicht des Zinntriäthyls, dem nach Ladenburg die Formel $Sn_2(C_2H_5)_6$ zukommt, wurde in siedendem Äther in verd. Lsgg. zu 235,5 gefunden. Mit steigender Konz. wächst das Mol-gewicht, so daß wohl eine Assoziation anzunehmen ist. Der Formel $Sn(C_2H_5)_3$ entspricht das Mol-gewicht 206.

In Fortsetzung früherer Versuche[2] hat E. Beckmann[3] auch Jod als Lsg-mittel für Mol-gewichtsbestimmungen benutzt und die Siedepunktkonst. zu $K = 110$ bestimmt. Eisen und Aluminium lösen sich in siedendem Jod zu Fe_2J_6 und Al_2J_6, Schwefel zu S_8, Selen aber zu Se_2. Die Gefrierpunktskonst. des Jods ist $K = 210$, während Timmermans 253,5 gefunden hatte. Schwefel ist als S_8 gelöst, Selen wiederum als Se_2, was wohl auf eine Verb. des Se mit dem Lsg-mittel zurückzuführen ist.

An die von F. Olivari[4] ausgeführte Mol-gewichtsbestimmung des Se hat sich eine längere Diskussion zwischen Paternò[5], Pellini[6] und Olivari[7] geknüpft, in der Olivari aber nochmals nachweisen kann, daß sich das Selen als Se_2 in geschmolzenem Jod auflöst, Schwefel aber als S_8, in Übereinstimmung mit den Beckmannschen Ergebnissen.

F. Olivari[8] bespricht im Anschluß an diese Unters. noch die Eigenschaften des Jods als kryoskopisches Lsg-mittel. In guter Übereinstimmung mit Beckmann findet er aus Versuchen mit AsJ_3, PbJ_2, SnJ_4 und HgJ_2 für die mol. Gefrierpunktserniedrigung den Wert 213. Aus Gefrierpunktserniedrigungen an org. Stoffen ergab sich, daß die gefundenen Mol-gewichte meistens höher waren als die theoretisch erwarteten und mit der Konz. ansteigen. Bei unendlicher Verd. erhält man normale Werte. Das anomale Verhalten ist bei den Säuren am stärksten und nimmt über die Säureanhydride, Ketone, Halogenderivate bis zu den Kohlenwasserstoffen ab. Jod als Lsg-mittel scheint also assoziierende Eigenschaften zu haben. Dieses

1) Lieb. Ann. **364**. 45, 51.
2) Jahrb. Elch. **15**. 273 (1908).
3) Z. anorg. Chem. **63**. 63.
4) Jahrb. Elch. **15**. 270 (1908).
5) Atti R. Accad. Lincei Rom [5] **17**. II, 627.
6) Ib. [5] **18**. I, 463.
7) Ib. [5] **18**. I, 465; II, 264.
8) Ib. [5] **18**. II, 384.

Digitized by Google

assoziierende Verhalten kompliziert den Zustand von diss. Elektrolyten in Jodlsg., da beide Änderungen sich übereinander lagern.

Olivari[1] hat das Mol-gewicht des Selens dann noch kryoskopisch in geschmolzenem $HgCl_2$ vom Schmelzpunkt 287,5° bestimmt. Für Schwefel erhielt er Werte zwischen 252 und 270, während sich für S_8 der Wert 256 berechnet. Die Werte für Selen schwankten zwischen Se_3 und Se_4, stiegen aber mit wachsender Konz. erheblich an und näherten sich Se_8. Demnach scheint das Molekül S_8 eine größere Beständigkeit als Se_8 zu besitzen.

Das Mol-gewicht des in Bromoform gelösten Schwefels haben A. Borgo und M. Amadori[2] auf kryoskopischem Wege bestimmt. Bromoform vom Schmelzpunkte + 7,8 besitzt, wie Versuche an Benzol, Naphtalin und Diphenyl ergaben, die mol. Gefrierpunktsdepression 144,1. Die sich für Schwefel aus den Beobachtungen ergebenden Mol-gewichte waren im Mittel 256,4, während sich für S_8 der Wert 256,56 berechnet. Demnach ist Schwefel auch in Bromoform der Formel S_8 entsprechend gelöst.

Nachdem schon wiederholt der Neutralisationsvorgang einer Säure durch allmählichen Zusatz von Basen mit Hilfe von Leitfmessungen verfolgt worden ist, zieht jetzt E. Cornec[3] noch die Beobachtung der Gefrierpunktsänderungen zu Hilfe und sucht mittels dieser kryoskospischen Neutralisation Schlüsse auf das Verhalten der gelösten Säuren zu ziehen. Fügt man zu einer Säure steigende Mengen einer äquinormalen Base, so besteht die Erstarrungspunktkurve aus zwei sich schneidenden Ästen, deren Schnittpunkt bei einbasischen Säuren bei 50%, bei zweibasischen Säuren bei 66,7%, bei dreibasischen Säuren bei 75% usw. gelegen ist. Die Phosphorsäure H_3PO_4 erwies sich so in Übereinstimmung mit ihrem sonstigen chem. Verhalten als dreibasisch, der Unterphosphorsäure muß man aber die verdoppelte Formel $H_4P_2O_6$ zuschreiben.

F. W. Hinrichsen und E. Kindscher[4] bestimmen die Molgröße des im Milchsafte der Kixia enthaltenen Kautschuks durch Gefrierpunktserniedrigung im Benzol zu 3173, ein Wert, der aber nur als unterer Grenzwert zu betrachten ist.

L. Mascarelli hat seine Unters.[5] über das Cyclohexan als kryoskopisches Lsg-mittel in Gemeinschaft mit A. Costantino[6] fort-

1) Atti R. Accad. Lincei Rom [5] **18**. II, 94.
2) Ib. [5] **18**. I, 138; Gaz. chim. **39**. I, 677.
3) C. r. **149**. 676; Bull. Soc. Chim. [4] **5**. 1121.
4) Berl. Ber. **42**. 4329. 5) Jahrb. Elch. **15**. 271 (1908).
6) Atti R. Accad. Lincei Rom. [5] **18**. II, 104.

Digitized by Google

gesetzt. Es hatte sich als wahrscheinlich ergeben, daß die beobachteten Anomalien darauf zurückzuführen sind, daß das Cyclohexan mit analog konstituierten Stoffen feste Lsgg. bildet. Der Beweis für diese Annahme wird jetzt an dem System Cyclohexan-Piperidin mit p-Dibrombenzol als drittem Stoffe geführt.

Bei der Bestimmung der Mol-gewichte von Aceton, Methyläthylketon, Acetylaceton, Acetessigester, Acetophenon, Benzophenon, o-Methylcyclohexanon, p-Methylcyclohexanon und Kampfer in Cyclohexan erhielten L. Mascarelli und J. Musatty[1] stets höhere Werte, als zu erwarten war. Sie erklären diese Anomalie durch Association, wie denn Cyclohexan stark assoziierende Eigenschaft besitzen soll.

Eine Unters. von A. Bugnet[2] über die Kryoskopie der org. Gemische und Additionsverbb. sei nur erwähnt.

Th. Jona[3] hat sich mit den Beziehungen zwischen den kryoskopischen Konstt. und der Stellungsisomerie bei den Disubstitutionsprodukten des Benzols und mit dem Einfluß der Substitutionsgruppen beschäftigt. Die kryoskopischen Konstt. der p-Derivate haben einen höheren Wert als die der o- und m-Derivate. Mit Ausnahme des Chlorphenols sind die kryoskopischen Konstt. der o-Derivate größer als die der m-Derivate. Mit der Zunahme der Entfernung zwischen den substituierenden Atomen oder Gruppen wächst die Schmelzwärme. Jedoch ist die Schmelzwärme des p-Chlornitrobenzols kleiner als die der m-Form.

P. Falciola hat seine Unterss.[4] über die Kryoskopie von Gasen in Fll. noch einmal erscheinen lassen.[5]

Mit Hilfe seines empfindlichen Platinwid-thermometers[6] hat J. G. L. Stern[7] die Gefrierpunktserniedrigung des KNO_3 nach Zusatz von $NaNO_3$, NaCl, Na_2SO_4, KNO_2, KCl, K_2SO_4, $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $SrCl_2$, $Sr(NO_3)_2$ und $AgNO_3$ gemessen.

Aus dem nicht ganz einwandfreien Wert der Schmelzwärme des KNO_3, 47 Kal., berechnet sich die Gefrierpunktskonst. zu rund 16. Aus den beobachteten Depressionen ergeben sich aber folgende Werte:

---

1) Atti R. Accad. Lincei Rom. [5] **18**. II, 195.
2) C. r. **149**. 857.
3) Gaz. chim. **39**. II, 289.
4) Jahrb. Elch. **15**. 271 (1908).
5) Gaz. chim. **39**. I, 398.
6) Jahrb. Elch. **16**. 22 (1909).
7) Z. physik. Chem. **65**. 667.

Digitized by Google

KNO_2	7,5	$Ba(NO_3)_2$	20
KCl.	14	$SrCl_2$	43
$NaNO_3$	15	$BaCl_2$	43
$AgNO_3$	18,5	K_2SO_4	52
$Sr(NO_3)_2$	20	Na_2SO_4	56.

Die Konstt. waren, von den verdünntesten Konzz. an bis zu 0,1 n, genügend konst. Nur bei KCl und NaCl, von denen das erstere bis zu 0,4 n untersucht wurde, nimmt die Konst. in den konzz. Lsgg. merklich ab. Die gefundenen Werte scheinen bei KNO_2 auf doppeltes, bei KCl und $NaNO_3$ auf das normale Mol-gewicht hinzudeuten. Die Ag-, Ba- und Sr-Nitrate sind vermutlich nur schwach gespalten. NaCl scheint in zwei, $BaCl_2$ und $SrCl_2$ in drei und K_2SO_4 und Na_2SO_4 in abnorm viele Teile gespalten zu sein.

J. L. R. Morgan berichtigt[1] seine Mol-gewichtsbestimmungen des Wassers in $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ als kryokopischem Lsgs-mittel[2], die schon von G. Cock[3] genügend zurechtgestellt worden sind.

Verdampfungs- und Schmelzwärmen. — Zwischen den Verdampfungwärmen der Fll. und ihren Kapillaritätskonstt., d. h. der Oberflächenspannung γ und der spez. Kohäsion a^2, muß ein kausaler Zusammenhang bestehen, den P. Walden[4] aufzudecken sucht. Er findet empirisch, daß für eine größere Reihe von nicht assoziierten Fll. das Verhältnis der latenten Verdampfungswärme λ zur spez. Kohäsion a^2 beim Siedepunkte innerhalb enger Grenzen konst. ist, und zwar ist $\frac{\lambda}{a^2} = 17{,}9$. Für assoziierte Fll. ist dagegen $\frac{\lambda}{a^2} > 17{,}9$ zu setzen. Führt man bei nicht assoziierten Fll. den Wert $\lambda = a^2 \cdot 17{,}9$ in die van't Hoffsche Gleichung für die mol. Siedepunktserhöhung $E = 0{,}02 \frac{T^2}{\lambda}$ ein, so erhält man $E = \frac{0{,}001115\, T^2}{a^2}$. Eine rechnerische Prüfung zeigte, daß sich die mol. Siedepunktserhöhung bei nicht assoziierten Fll. mit Hilfe der Siedetemp. und der spez. Kohäsion beim Siedepunkt mit großer Genauigkeit berechnen läßt. Man kann aber auch die bei anderen Tempp. ermittelten spez. Kohäsionen benutzen, da sich diese auf den Wert bei der Siedetemp. nach der Gleichung $a_0^2 = a_0^2 (1 - K_1 \cdot \sigma)$ umrechnen lassen, wenn σ die Siedetemp. ist.

1) Z. anorg. Chem. **61**. 347.
2) Jahrb. Elch. **14**. 223 (1907).
3) Ib. **15**. 272 (1908).
4) Z. physik. Chem. **65**. 257.

Digitized by Google

Die Beziehung $\frac{\lambda}{a^2} = 17{,}9$ ist aber nur ein Grenzgesetz, da sich bei sehr tief liegenden Siedetempp., wie z. B. bei den verflüssigten Gasen, eine Abhängigkeit des Quotienten zu erkennen gibt. Diese Abhängigkeit läßt sich durch die empirische Formel $\frac{\lambda_\sigma}{a_\sigma^2} = \frac{46{,}0}{\lg T_\sigma}$ ausdrücken. Verknüpft man diese Beziehung mit der erwähnten van't Hoffschen Gleichung, so ergibt sich $E = \frac{0{,}00043\, T_\sigma^2}{a_\sigma^2} \cdot \lg T_\sigma$, wo T_σ und a_σ^2 Siedetemp. in absoluter Zählung und spez. Kohäsion bei der Siedetemp. bedeuten.

Die mol. Kohäsion $M \cdot a^2$, die bei einer größeren Anzahl untersuchter Stoffe zwischen 63 und 629 lag, hängt von der Anzahl der Valenzen Σn im Molekül ab und man kann setzen $M \cdot a_\sigma^2 = 11{,}5 \cdot \Sigma n$. Neben diesem additiven Charakter der Mol-kohäsion treten aber auch noch konstitutive Faktoren auf, da bei assoziierten Fll. $\frac{M \cdot a_\sigma^2}{\Sigma n} > 11{,}5$ ist. Auch die mol. Verdampfungswärme weist additiven Charakter auf, da $M \cdot \lambda$ angenähert gleich $240 \cdot \Sigma n$ ist. Ebenso gilt für die Siedetempp. angenähert $T_\sigma = 11{,}2 \cdot \Sigma n$.

Da zwischen Oberflächenspannung γ und a^2 die Beziehung $a^2 = \frac{2\gamma}{9{,}81 \cdot d}$ besteht, so ergibt sich für nicht assoziierte Fll. beim Siedepunkte $\frac{M \cdot \lambda}{V \cdot \gamma} = 3{,}65$. Für den Durchmesser der Molekeln folgt dann $\varrho = \frac{2 \cdot V \cdot \gamma}{M \cdot \lambda} = \frac{2}{3{,}65} = \text{konst.}$, so daß der Durchmesser aller Molekeln beim Siedepunkte eine nahezu konst. Größe ist. In Zentimetern ist $\varrho = 13 \cdot 10^{-9}$.

Mehrere Beziehungen der inneren Verdampfungswärme λ zu anderen Eigenschaften werden von J. E. Mills[1] eingehend erörtert. Ist L die gesamte Verdampfungswärme und E die bei der Verdampfung zur Überwindung des äußeren Druckes geleistete Arbeit, $E = 0{,}00003183\, P(V - v)$, so ist die innere Verdampfungswärme $\lambda = L - E$. Die sich hieraus ergebende thermodynamische Beziehung von Clausius-Clapeyron $\lambda = 0{,}00003183 \left(\frac{dP}{dT} \cdot T - P\right)(V - v)$ gilt im vollsten Umfange genau. Die Abweichungen sind nur auf Messungsfehler usw. zurückzuführen. Eine zweite Beziehung hat Mills[2]

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1099.
2) Jahrb. Elch. **14**. 29 (1907).

Digitized by Google

aufgestellt: $\lambda = \mu' (d^{1/3} - D^{1/3})$, wo d die Dichte der Fl. und D die des gesättigten Dampfes ist. Für die Stoffkonst. μ' werden für eine größere Anzahl Verbb. tabellarisch die Werte angegeben. Diese Gleichung gilt im weitesten Umfange, wenn die Stoffe nicht assoziiert sind, wie die Alkohole, Essigsäuren usw. Diese Gleichung beruht auf folgenden Annahmen: Gleichheit der kinetischen Mol-energie im flüssigen und gasförmigen Zustande; die Mol.-anziehung ist dem Quadrate der Entfernung umgekehrt proportional und unabhängig von der Temp. Der Betrag der Anziehungskraft ist, im Gegensatz zur gewöhnlichen Gravitation, begrenzt. Aus dieser Gleichung ergibt sich, daß $\lambda_\infty \cdot s$ eine Konst. ist, wenn λ_∞ die Verdampfungswärme bei unendlich verd. Dampfe und s der mittlere Mol-abstand in der Fl. ist.

Von Crompton ist die Beziehung $\lambda = 2\,R\,T \cdot \ln \frac{V}{v}$ aufgestellt worden, die aber bei niedrigen Drucken nicht mehr genau ist, und die als Spezialfall der Dietericischen Gleichung $\lambda = C \cdot R\,T \ln \frac{V}{v}$ betrachtet werden kann.

Mills zieht aus den drei versch. Gleichungen nun einige Folgerungen. Die Konst. μ' läßt sich aus den kritischen Daten nach der Gleichung $\mu' = V_c^{1/3} \left(\frac{11{,}924 \cdot T_c}{m} - 0{,}00\,009\,55\, P_c \cdot V_c \right)$ berechnen, wenn m das Mol-gewicht der Substanz ist. C ist gleich $2 - \frac{D_c}{d_c}$, wo D_c die „wahre“ und d_c die beobachtete kritische Dichte ist. Mills leitet außerdem noch die Gleichungen ab: $C = m \cdot \mu' \cdot \frac{d_c^{1/3}}{3 \cdot 1{,}9878\, T_c}$; E_k, die kinetische Energie der Moleküle bei der kritischen Temp., ist ${}^3/_2\, R\, T_c = 2{,}982 \frac{T_c}{m}$; $\lambda = \frac{\mu'}{6 \cdot d_c^{2/3}} [d_0 - (D + d)] \ln \frac{d}{D}$.

In einer sehr sorgfältigen Unters. hat F. Henning[1] die Verdampfungswärme des Wassers zwischen 100° und 180° bestimmt. Die zur Verdampfung notwendige Wärme wurde von einer im Wasser befindlichen Heizspule geliefert und als elektrische Energie gemessen. Die verdampfte Wassermenge wurde durch Wägung des in einer Kühlvorlage wieder kondensierten Dampfes bestimmt. Die Temp., bei der die Verdampfung erfolgen sollte, konnte beliebig konstant gehalten werden durch Einstellen des Druckes, unter dem das Wasser siedete. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind mit denjenigen einer

1) Ann. Phys. [4] **29**. 441.

Digitized by Google

früheren desselben Vf. zusammengestellt, in der die Verdampfungswärmen des Wassers bis 100° gemessen wurden.

t^0	L	t^0	L
30,12	579,0	102,34	536,93
49,14	569,55	120,78	525,32
64,85	559,47	140,97	509,60
77,34	552,47	160,56	495,95
89,29	545,76	180,72	481,99.
100,59	538,25		

Durch eine einfache Formel lassen sich diese Werte nicht wiedergeben.

W. Kurbatow[1] hat die Verdampfungswärmen mehrere org. Stoffe gemessen.

Verbindung	Spez. Wärme	Verdampfungswärme	Troutonsche Konst.
Isoamyläther . . .	$C_{24}^{170} = 0{,}572$	53,1	18,8
Naphtalin	—	74,7	19,3
Benzoesäureisobutylester	$C_{20}^{240} = 0{,}483$	55,7	19,3
Essigsäureanhydrid .	$C_{20}^{138} = 0{,}452$	22,9	22,9
p-Toluidin	—	91,8	20,6.

Nach dem Nernstschen Wärmetheorem muß die Troutonsche Konst. in homologen Reihen mit steigendem Siedepunkte abnehmen. W. Kurbatow[2] findet aber, daß diese Konst. in homologen Reihen ein Maximum durchläuft, und zwar bei Verbb., deren Siedepunkte bei 100 bis 125° liegen.

Um die mol. Gefrierpunktserniedrigungen von Essigsäure, Benzol und Nitrobenzol möglichst genau kennen zu lernen, hat Jul. Meyer[3] die Schmelzwärmen dieser drei Stoffe so exakt als möglich zu bestimmen gesucht. Das Prinzip der Methode war folgendes. Es wird die Vol-änderung einer Substanz, die sorgfältig von Luft befreit worden ist, beim Übergange von dem festen in den flüssigen Zustand bestimmt. Wird dann der erstarrten Substanz eine bekannte Wärmemenge mittels des elektrischen Stromes zugeführt, so schmilzt eine gewisse Menge der Substanz, deren Größe sich aus der eintretenden Vol-änderung berechnen läßt. Aus der zugeführten Wärmemenge

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1471, 1474, 1477, 1480, 1487.
2) Ib. **40**. 1493.
3) Wallach-Festschrift, Göttingen, S. 540.

Digitized by Google

und der Menge der geschmolzenen Substanz läßt sich dann die Schmelzwärme leicht berechnen (Fig. 9).

Über die Darst. der reinen Stoffe, Entfernung der Luft usw. ist das Original nachzuschlagen. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten.

Substanz	Schmelztemp.	Schmelzwärme	Vol-änderung bei Schmelzen
Benzol . . .	5,44°	30,39 $\frac{\text{mittl. Kal.}}{g}$	0,1333 $\frac{ccm}{g}$
Nitrobenzol . .	5,82°	22,46 „	0,0808 „
Essigsäure . .	16,54°	45,82 „	0,1578 „

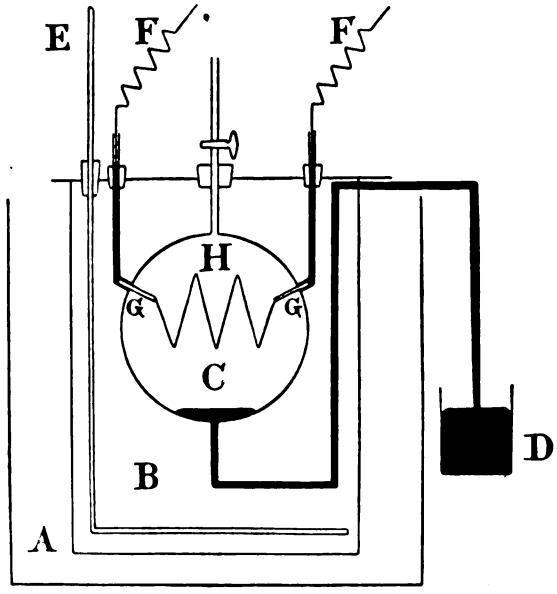


Fig. 9.

Die mol. Schmelzpunktserniedrigung Δ und die Abhängigkeit der Schmelztemp. vom Drucke $\frac{dT}{dp}$ berechnen sich aus diesen Daten nach den bekannten Formeln $\Delta = R\frac{T^2}{Q}$ und $\frac{dT}{dp} = v \cdot \frac{T}{Q}$ zu folgenden Werten.

Substanz	Δ	$\frac{dT}{dp}$
Benzol	506,4	0,0295 $\frac{\text{Cels.}}{\text{Atm.}}$
Nitrobenzol	703,1	0,0242 „
Essigsäure	363,2	0,0241 „

Die Schmelzwärme und die spez. Wärme der Propionsäure haben G. Massol und M. A. Faucon[1] bestimmt. Die spez. Wärme

1) C. r. **149**. 345.

Digitized by Google

der festen Säure zwischen — 46° und — 19,8° ist zu 0,778 Cal. gefunden, ist also größer als die der flüssigen Säure. Die Schmelzwärme bei — 20° beträgt 23,35 Cal., während man bisher höhere Werte angenommen hatte.

Die Schmelzwärme des Silbernitrats beträgt nach Guinchant[1] bei 209° 17,6 Cal., woraus die kryoskopische Konst. $K = 264$ in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten folgt.

Spezifische Wärmen. — M. Pier[2] hat die spez. Wärmen von Argon, Wasserdampf, Stickstoff und Wasserstoff bei sehr hohen Tempp. nach der Explosionsmethode bestimmt. Als Explosionsraum diente eine stählerne Hohlkugel von 35 Liter Inhalt, deren eine Öffnung durch eine gewellte Stahlblechmembran verschlossen war. Diese Membran überträgt ihre Bewegung bei der Explosion auf ein Spiegelchen, so daß die Druckbewegung photographisch registriert werden kann. Dieser Indikator gibt im Gegensatz zu den älteren sehr ausgeprägte, glatte Kurven. Die Bombe wurde mit Knallgas und dem inerten Gase, dessen spez. Wärme bestimmt werden sollte, gefüllt, worauf nach Feststellung der Anfangstemp. t_1 die Explosion durch einen elektrischen Funken bewirkt wurde. Ist der Anfangsdruck gleich p, gewöhnlich nahe gleich einer Atm., und der Maximaldruck der Explosion gleich P, so berechnet sich die Maximaltemp. t_2 der Explosion, wenn π das Drucksteigerungsverhältnis und ε das Verhältnis der Molekülzahl nach der Explosion zu derjenigen vor derselben ist, zu

$$t_2 = \left(\frac{\pi}{\varepsilon} - 1\right)(273 + t_1) + t_1.$$

Die gesuchte mittlere Mol-wärme C_i der zugesetzten Gasmasse zwischen 0° und t_1 bzw. t_2 ergibt sich dann aus der Gleichung

$$Q = t_2\left(C^{t_2}_{H_2O} + m_i \cdot C^{t_2}_i\right) - t_1\left(C^{t_1}_{H_2O} + m_i \cdot C^{t_1}_i\right),$$

wo Q die Wärmetönung der Rk. bei t_1 und konstantem Vol. bedeutet, also 57290 Cal. für 1 Mol H_1O (= Bildungswärme H_2O flüssig = 68200 Cal., — Verdampfungswärme = 18 · 590, — Arbeit der Atm. = — 290). C_{H_2O} ist die mittlere Mol-wärme des Wasserdampfes zwischen 0° und t_1 bzw. t_2 und m_i die Anzahl Mole zugesetzter Gasmasse pro Mol H_2O.

Für Wasserdampf ergab sich im Mittel zwischen 0° und 2350° $C_v = 6{,}065 + 0{,}0005\ t + 0{,}2 \cdot 10^{-9} \cdot t^3$. Für die anderen Gase wurden folgende Zahlen erhalten: Ar = 2,977, in guter Übereinstimmung mit

1) C. r. **149**. 569.
2) Z. f. Elektroch. **15**. 536.

Digitized by Google

dem theoretischen Werte 2,981; $N_2 = 4{,}900 + 0{,}00045 \cdot t$; $H_2 = 4{,}700 + 0{,}00045 \cdot t$.

Zu seinen Unterss. über die spez. Wärme und die Diss-verhältnisse des Chlors[1] bringt M. Pier noch eine Ergänzung[2], in der er die spez. Wärme des Chlorwasserstoffs aus Explosionsversuchen bestimmt. Es ergibt sich, daß die Mol-wärme C_v des HCl mit derjenigen der zweiatomigen Gase bei 1900° identisch ist und mit guter Annäherung nach der Formel $C_v = 4{,}600 + 0{,}0005 \cdot t$ berechnet werden kann.

W. F. G. Swann[3] hat die spez. Wärmen von Luft und Kohlendioxyd bei konstantem Atmm-druck bei 20° und 100° gemessen. Er maß die Temp-erhöhung eines konstant fließenden Gasstromes, der durch eine elektrisch geheizte Platinspirale ging und dann ein Kalorimetergefäß passierte. Es wurden im Maximum 500 ccm Gas von konstanter Anfangstemp. und konstantem Drucke hindurchgeschickt. Es ergaben sich nach dieser Methode mit einer Genauigkeit von 0,1 % folgende Werte:

	20°	100°
Luft	0,24173 g-Cal.	0,24301 g-Cal.
Kohlendioxyd . .	0,20202 „	0,22121 „

Die Werte der spez. Wärmen sind etwa 2 % höher als die von Regnault gefundenen.

W. Kurbatow[4] bestimmt die spez. Wärme des rhombischen Schwefels zwischen 23° und 92° nach den üblichen Methoden zu $c = 0{,}1759 \pm 5\,\%$, während Regnault 0,1764 gefunden hatte. Eine Bestimmung mit 5 % Ungenauigkeit ist wohl nicht als Fortschritt im Gebiete der spez. Wärmen zu betrachten.

A. Eucken[5] hat die Bestimmungen von spez. Wärmen in einem neuen Kalorimeter ausgeführt, bei dem die Substanz, die sich in einem evakuierten Gefäß befindet, selbst als Kalorimeter dient. Die Erwärmung erfolgt elektrisch durch einen Pt-draht, der auch als Wid-thermometer zur Temp-messung dient. Für HgCl ergab sich die Mol-wärme bei + 17,5° zu 11,43, bei — 67,5° zu 10,70, bei — 168,2° zu 9,46, für $PbCl_2$ bei + 17,5° zu 18,32, bei — 67,5° zu 17,41, bei — 166,5° zu 14,90, für AgCl bei — 65,5° zu 11,81 und bei — 157° zu 10,34.

H. Schottky[6] hat das einst von R. Fittig auf Veranlassung von Nernst konstruierte Fl-kalorimeter dadurch verbessert, daß er

1) Jahrb. Elch. **15**. 283 (1908).
2) Z. physik. Chem. **66**. 759.
3) Proc. R. Soc. **82**. A, 197.
4) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 311.
5) Physik. Z. **10**. 586.
6) Ib. **10**. 634.

Digitized by Google

das Pentangefäß noch mit einem Vakuumschutzmantel umgeben hat. Die spez. Wärmen wurden bestimmt, indem die Stoffe in einen Zylinder aus Feinsilberblech eingepreßt, in einem Ätherdampfbad vorgewärmt und dann in das Kalorimeter geworfen wurden. Die abgegebene Wärmemenge wurde an der Ausdehnung des Pentans in einer Kapillare gemessen.

Substanz	Spez. Wärme	Mol-wärme	Substanz	Spez. Wärme	Mol-wärme
Hg_2SO_4 . . .	0,06237	30,94	$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$.	0,3485	100,1
$BaCl_2$	0,0866	18,01	PbF_2	0,07216	17,67
	0,0860	17,91	$PbCl_2$	0,06595	18,31
$BaCl_2 \cdot H_2O$ . .	0,1245	28,18	$PbBr_2$	0,05171	18,97
$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$.	0,1527	37,29	PbJ_2	0,04231	19,49
K_4FeCy_6 . .	0,2181	79,10	$Na_2S_2O_3$ . . .	0,2207	34,91
$K_4FeCy_6 \cdot 3\,H_2O$	0,2735	113,97	$Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$	0,3472	86,22

Guinchant[1] hat das Quecksilberbromid $HgBr_2$ kalorimetrisch und kryoskopisch durchgearbeitet. Die spez. Wärme des $HgBr_2$ zwischen 0° und 260° bestimmt er zu 0,052. Die latente Schmelzwärme bei 235° ist 12,8 und die spez. Wärme des geschmolzenen $HgBr_2$ zwischen 247° und 293° ist 0,068. Aus der Schmelzwärme und Schmelztemp. berechnet sich die mol. Gefrierpunktsdepression des $HgBr_2$ als Lsg-mittels zu $K = \frac{0{,}02\,T^2}{L} = 403$. Diese Konst. kann Guinchant nur an Versuchen mit gelöstem Naphtalindibromid bestätigen, aus deren Gefrierpunktsdepressionen sich $K = 407$ berechnet, während die übrigen gelösten Stoffe, mit Ausnahme der Anthrachinons ($K = 380$) nur anorg. Bromide, stets kleinere Werte ergeben. Beckmann hatte für K bei $HgBr_2$ den erheblich niedrigeren Wert 367 gefunden.

Eine bemerkenswerte Unstetigkeit der spezifischen Wärme der Eisen-Nickellegierungen beim magnetischen Umwandlungspunkte hat A. Dumas[2] festgestellt.

% Ni	Umwandlungspunkt	Spez. Wärme vor	Spez. Wärme nach der Umwandlung
100	375°	0,1480	0,1198
84,19	551°	0,1600	0,1228
70,17	615°	0,1834	0,1295
54,64	550°	0,1750	0,1310
39,40	294°	0,1486	0,1256
28,33	123°	0,1264	0,1163

1) C. r. **149**. 479. Vgl. auch Jahrb. Elch. **14**. 223 (1907).
2) Arch. Scienc. phys. et natur. Genève [4] **27**. 352.

Digitized by Google

Die Abhängigkeit der spez. Wärme des Antimons und des Wismuts von der Temp. hat H. John[1] nach der Mischungsmethode bestimmt.

$t°$	C_m	$t°$	C_m
	Wismut.		
−72,76	0,02935	+150,00	0,02942
−20,82	0,02952	203,40	0,02935
+50,98	0,02943	250,64	0,02992
+98,70	0,02964	261	0,03023
	Antimon.		
−72,40	0,04932	350,0	0,05022
−20,90	0,04937	404,0	0,05034
+50,05	0,04952	446.5	0,05039
+99,53	0,04980	500,0	0,05050
150,00	0,04958	550,0	0,05062
201,40	0,04994	600,0	0,05072
254,2	0,05016	625,0	0,05083
302,6	0,05021		

Ebenfalls nach der Mischungsmethode hat W. P. White[2] die spez. Wärme des Platins und einiger Silikate bestimmt.

$t°$	Pt	Pseudo-Wollastonit	Wollastonit	Orthoklas	Diopsid
100	—	—	0,1833	—	0,1920
500	0,03351	0,2164	0,2170	0,2247	0,2310
700	0,03425	—	0,2288	—	0,2420
800	—	—	—	0,2402	—
900	0,03515	—	0,2355	—	0,2490
1100	0,03575	0,2378	0,2400	0,2509	0,2563
1300	0,03644	—	0,2420	—	0,2600
1500	0,03678	—	—	—	—

$t°$	Quarz	Orthoklas-Glas	Weißes Glas
100	0,1846	—	0,1976
500	0,2370	0,2298	0,2410
700	—	—	0,2643
800	—	0,2469	—
900	—	—	0,2794
1100	—	0,2590	0,2908
1300	—	—	0,2955
1500	—	—	0,3007

1) Vierteljahrsschr. d. Naturf.-Ges. Zürich **53**. 186 (1908).
2) Physic. Rev. **28**. 461, 462; Am. J. Science Sill **28**. 334.

Digitized by Google

Quarz soll bei 575° einen Umwandlungspunkt aufweisen, der aber von anderer Seite bestritten wird.

Nach A. Saposchnikow[1] ist die spez. Wärme der Metallegierungen additiv aus derjenigen der Bestandteile zu berechnen, unabhängig davon, ob diese Komponenten miteinander Verbb., feste Lsgg., Mischkristalle usw. bilden oder nicht.

H. M. Goodwin und H. T. Kalmus[2] haben sich mit der spez. Wärme von Salzen im festen und geschmolzenen Zustande beschäftigt. Die Salze waren in einem Platingefäß eingeschlossen und wurden in einem elektrischen Ofen auf bestimmte Tempp. erhitzt. Als Mischungsfll. dienten Wasser und Anilin. In den Bromiden und Chloriden berechnet sich die Atomwärme dieser Elemente dicht unter dem Schmelzpunkt der Salze nach dem Koppschen Gesetz zu 7,1, für gebundenen Sauerstoff in den Sauerstoffsalzen zu 5,9. Die spez. Wärme der untersuchten Salze KNO_3, $NaNO_3$, $LiNO_3$, $AgNO_3$, AgCl, TlCl, $PbCl_2$, AgBr, TlBr, $PbBr_2$, $K_2Cr_2O_7$ und $NaClO_3$ ist im flüssigen Zustande größer als im festen.

Die Vff. haben dann noch einige Gefrierpunktsbestimmungen von $PbCl_2$ und $PbBr_2$ ausgeführt und schließen aus ihren und den Messungen anderer, daß die reinen geschmolzenen Salze und auch die in ihnen aufgelösten Salze weitgehend diss. sind.

Die spez. Wärmen von Salzlsgg. versch. Konz. lassen sich im allgemeinen nicht nach der Mischungsregel berechnen, sondern werden durch empirische Gleichungen wiedergegeben, wie z. B. durch die von Mathias $c = \frac{a+n}{b+n}$, wo a und b Konstt. sind und n die Anzahl Moleküle Wasser, in welchen 1 Molekül Salz aufgelöst worden ist.

A. Bakowski[3] möchte die eigentümliche Änderung der spez. Wärmen der Salzlsgg. mit der sich ändernden Diss. des Salzes in Beziehung bringen und erteilt daher dem nichtdiss. Molekül und den daraus entstehenden Ionen versch. spez. Wärmen c_1 und c_2. Da der Diss-grad sich durch Leitf-bestimmung berechnen läßt, kommt er schließlich zu der Gleichung $\frac{N}{\Lambda_\infty}(c_1 - c_2) = \frac{1}{\Lambda - \Lambda'}\left[\frac{\delta'}{n'} - \frac{\delta}{n}\right]$, wo δ und δ' der Unterschied der spez. Wärmen zweier Salzlsgg. versch. Konz. und des Wassers ist, wenn n Äquivalente Salz vom Molgewichte N in einer gewissen Menge Wasser gelöst sind. Λ und Λ'

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1708.
2) Physic. Rev. **28**. 1.
3) Z. physik. Chem. **65**. 727.

Digitized by Google

sind die Äqu-leitff. der beiden Lsgg. J. Thomsen hat in seinen, hier zugrunde gelegten thermochem. Messungen stets 1 Mol Salz in n Mol Wasser aufgelöst. Damit ergibt sich dann die spez. Wärme einer Salzlsg. zu $c = \frac{C(A-A') + \delta + n \cdot M c_w}{N + n M}$, wo M das Mol-gewicht des Wassers und $C = \frac{\delta' - \delta}{A - A'}$ ist. Die Analogie mit der Mathiasschen Formel ist augenfällig und die Prüfung am Versuchsmaterial ist bis auf die KNO_3-Lsgg. günstig. Aber trotzdem steht die Ableitung Bakowskis auf schwachen Füßen: denn δ ist bald neg., bald pos. Bakowski führt daher noch andere Größen ein, Bildung von Hydraten. Indessen gerade beim Kaliumnitrat versagt diese Ausrede am meisten, da dieses Salz viel weniger als die anderen zur Hydratbildung in Lsg. geneigt ist. Trotz des theoretischen Anstriches der Ableitung seiner Formel muß sie ebenso wie die Mathiassche als empirisch betrachtet werden.

Die spez. Wärmen von Lsgg. hat H. Schlesinger[1] in der Weise gemessen, daß er aus der Vol-zunahme der elektrisch geheizten Fl. die Temp-erhöhung und somit ihre spez. Wärme bestimmte. Für normale Schwefelsäure erhielt er folgende Werte:

t^0	spez. Wärme	t^0	spez. Wärme
0°	1,000	35°	0,845
16°	0,959	40°	0,867
25°	0,894	60°	0,954.
30°	0,849		

Die spez. Wärme der 85 proz. H_2SO_4 ergab sich bei 0° zu 0,388, bei 35° zu 0,394, bei 50° zu 0,398 und bei 70° zu 0,406, die der 65 proz. H_2SO_4 bei 0° zu 0,467, bei 25° zu 0,461, bei 30° zu 0,445, bei 35° zu 0,443, bei 55° zu 0,434 und bei 70° zu 0,458.

Die spez. Wärme des Pentans bei 0° ist 0,512, bei −78° 0,476.

A. Doroszewski und A. Rakowski[2] haben einige spez. Wärmen von Lsgg. von CdJ_2 in Wasser, Alkohol und Gemischen beider Fll. gemessen und daraus dann rückwärts die spez. Wärmen der Lsg-mittel berechnet. Es ergab sich, daß die spez. Wärme des Wassers durch Auflösen des CdJ_2 in dem Sinne verändert wird, als ob es einem Drucke ausgesetzt wäre. Beim Alkohol wächst die spez. Wärme mit steigenden Mengen Kadmiumjodids. Daraus schließen die Vff., daß die spez. Wärme des Alkohols in Übereinstimmung

1) Physik. Z. **10**. 210.
2) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1100.

Digitized by Google

mit den Ansichten Tammanns über die inneren Kräfte und Eigenschaften der Lsgg. durch Druck ebenfalls vergrößert wird.

Verbrennungswärmen. — In einer lesenswerten Abhandlung über neuere thermochem. Unterss. beschreibt Th. W. Richards[1], wie er den Hauptfehler der kalorimetrischen Messungen, nämlich die kühlende Wirkung der Umgebung, dadurch ausschaltet, daß er das ganze Kalorimeter in ein wasserdichtes Gefäß mit den erforderlichen Ablesevorrichungen einschließt und dieses ganze System in einen Thermostaten senkt.[2]

Um diesen Fehler in Rechnung stellen zu können, bedient man sich gewöhnlich der Regnault-Pfaundlerschen Korrektionsformel. Bei kleinen Kalorimetern versagt diese aber, weil der Gang des Wärmeaustausches zwischen Kalorimeter und Umgebung dann zu unregelmäßig wird. Um die Korrektion aber dennoch anbringen zu können, schlägt E. Biron[3] folgende Formel vor:

$$\Sigma \Delta = n \Delta_0 + \frac{\Delta_n - \Delta_0}{\Theta_n - \Theta_0}\left[\frac{\Theta_0 + \Theta_n}{2} + \sum_1^{n-1} \Theta - n\,\Theta_0\right],$$

wo Θ_0 die Anfangstemp. nach eingetretener Rk., Θ_1, $\Theta_2 \ldots \Theta_n$ die darauf folgenden Tempp. in den Zeitintervallen 1, 2 .... n sind. n ist die Anzahl der Intervalle, Δ_0, Δ_1, $\Delta_2 \ldots \Delta_n$ sind die Wärmeverluste bei den entsprechenden Tempp.

Thermochem. Unterss. der org. Verbb. veröffentlicht W. Swientoslawski.[4] In der ersten Abhandlung, die sich mit der Verbrennungswärme der Glieder der Fettreihe befaßt, polemisiert er sehr scharf gegen J. Thomsen, dessen sorgfältige Unterss. er zugunsten der französischen Schule herabsetzt. Er führt in die thermochem. Verbrennungsgleichungen noch einige Konstt. mehr ein und diskutiert dann die Versuchsergebnisse. Er führt aus, daß die große Mannigfaltigkeit der zwischen den drei Elementen C, H und O der Fettreihe zusammentreffenden Atombindungen sich auf zwei Arten der Bindung zurückführen läßt: Gesättigte Bindungen (C—C), (C—H), (O—H) und (C—O) (im Kohlendioxyd), die in allen Verbrennungsgleichungen konstant bleiben, und alle übrigen, die als ungesättigte bezeichnet werden und deren Bildungswärmen von dem Mol-gewicht und der Struktur abhängen. In der zweiten Abhandlung wird die

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1275.

2) Jahrb. Elch. **14**. 235 (1907).

3) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1406.

4) Z. physik. Chem. **65**. 513; **67**. 78; J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1257, 1692; **41**. 387, 587.

Digitized by Google

aromatische Reihe durchgerechnet, in einer dritten die stickstoffhaltigen org. Verbb. und in einer letzten wird die Thermochemie der salpetrigen Säure erörtert. Die Neutralisationswärme der HNO_2 bestimmt Vf. mit S. Stschegolew zu 10,25 Cal., ihre Lsg-wärme zu — 3,55 Cal. Die Bildungswärme des Nitrosophenols aus Phenol und salpetriger Säure bestimmte Swientoslawski in Gemeinschaft mit Skrzyszewski zu 20,405 Cal., die des Dinitrosoresorcins aus Resorcin und salpetriger Säure zu 54,34 Cal. Die Verbrennungswärme des Dinitrosoresorcins ist 646,0 Cal. Bildungswärme der salpetrigen Säure aus den Elementen = 4,00 Cal. Verb-wärme der salpetrigen Säure mit p-Dimethylanilin = 22,01 Cal. Verbrennungswärme des Nitrosodimethylanilins = 1123 Cal., des Hydrochlorids = 1120 Cal. Verb-wärme der salpetrigen Säure mit Anilin = 28,52 Cal., mit o-Toluidin = 30,37 Cal., mit α-Naphtylamin = 30,58 Cal.

J. C. Thomlinson[1] hat seine unklaren thermochem. Rechnungen unentwegt fortgesetzt, ohne daß etwas Bemerkenswertes aus der Annahme, daß das thermochem. Potential ein Maß für die chem. Affinität wäre, herausgekommen wäre. Über die merkwürdigen Konstitutionen, die Thomlinson auf Grund der Verbrennungswärmen den Phosphoroxyden und -säuren, den Arsenoxyden und -säuren usw. zuschreibt, kann hinweggegangen werden.

H. v. Wartenberg[2] hat die Verbrennungswärme des Thoriums bestimmt: $Th + O_2 = ThO_2 + 326{,}0 \pm 0{,}5\,\%$ Cal.

$Th + 2\,Cl_2 = ThCl_4 + 300{,}2 \pm 2{,}02\ (0{,}67)$ Cal.

Emil Fischer und Fr. Wrede[3] veröffentlichen ihre Bestimmung der Verbrennungswärme der Benzoesäure und des Rohrzuckers noch einmal.[4]

Mit der Thermochemie der phosphorhaltigen org. Verbb. hat sich P. Lemoult[5] beschäftigt. Um bei den kalorimetrischen Verbrennungen derartiger Stoffe das Durchschmelzen der Platingefäße und das Zerbrechen der Glas-, Porzellan- und Quarzgefäße in der Bombe infolge der Einwirkung des Phosphors zu verhüten, schlägt er vor[6], ein Porzellangefäß zu verwenden und dieses mit einer Schicht geschmolzenen Kaliumnitrats zu überziehen. Indessen weist Lemoult[7]

1) Chem. N. **99**. 40, 59, 133, 185; **100**. 185.
2) Z. f. Elektroch. **15**. 866.
3) Z. physik. Chem. **69**. 218.
4) Jahrb. Elch. **15**. 288 (1908).
5) Ib. **15**. 289 (1908).
6) C. r. **149**. 511.
7) Ib. **149**. 554.

Digitized by Google

selbst auf die Nachteile dieses Verfahrens infolge der unbestimmten Zers. des KNO_3 durch die Hitze hin. Füttert man das Aufnahmegefäß nicht aus, so tritt ein anderer kleiner Fehler auf, da einige schwarze, unverbrannte Flocken von P (?) übrig bleiben. Der Fehler beträgt schätzungsweise 60 Cal. auf 5000 bis 6000 Cal.

Die mol. Verbrennungswärme des Triphenylphosphins bei konstantem Vol. ist 2483,95 Cal., bei konstantem Druck 2480,7 Cal., woraus sich die Bildungswärme aus den Elementen zu 382,2 Cal. ergibt.

Die mol. Verbrennungswärme des Triäthylphosphins bei konstantem Druck ist 1249,7 Cal., die Bildungswärme 142,1 Cal. Beim Phosphorsäureanilid sind die entsprechenden Zahlen 2458,3 Cal. und 168,6 Cal., beim Phosphorsäure-o-toluidid 2927,7 Cal. und 189,1 Cal.

W. G. Mixter[1] hat sich mit der Thermochemie des Zinns beschäftigt.[2] Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten:

$Sn + O_2$	$= SnO_2$ (krist.)	+ 137200 Cal.
Sn (krist.) + O	$= SnO$ (krist.)	+ 66200 „
SnO (krist.) + O	$= SnO_2$ (krist.)	+ 71000 „
SnO_2 (amorph)	$= SnO_2$ (krist.)	+ 2700 „
$2Na_2O_2 + Sn$	$= Na_2SnO_3 + Na_2O$	+ 133800 „
$2Na_2O + 2O$	$= 2Na_2O_2$	+ 38800 „
$Na_2O + Sn + 2O$	$= Na_2SnO_3$	+ 172600 „
$Na_2O + SnO_2$ (krist.)	$= Na_2SnO_3$	+ 35400 „
$Na_2O + SnO_2$ (amorph)	$= Na_2SnO_3$	+ 37100 „

Lösungs- und Mischungswärmen. — In mehreren Unterss. hatte sich E. Bose mit der Abhängigkeit der Mischungswärme zweier Fll. vom Mischungsverhältnis beschäftigt.[3] In einer neuen Abhandlung[4] zur Thermodynamik der binären Fll-gemische hat er sich nun folgende Aufgabe gestellt. Mischt man bei der absoluten Temp. T x Mol. einer Substanz a mit $1-x$ Moll. einer Substanz b, so soll für die dabei stattfindende Wärmetönung Q ein analytischer Ausdruck gefunden werden, der dieselbe als Funktion $Q(x, 1-x, T)$ der Zus. und der Temp. darstellt.

Zur Lsg. der Aufgabe geht er von der Nernstschen allgemeinen Gleichung für die Mischungswärme aus und schreibt:

$$Q(x, 1-x, T) = -RT^2 \frac{\delta}{\delta T}\left[x \ln \frac{p_a}{p_a'} + (1-x) \ln \frac{p_b}{p_b'}\right],$$

1) Jahrb. Elch. **15**. 290 (1908).
2) Am. J. Science Sill. [4] **27**. 229.
3) Jahrb. Elch. **13**. 163 (1906); vgl. dazu auch **14**. 234 (1907).
4) Z. physik. Chem. **65**. 458.

Digitized by Google

wo p_a und p_b die Dampfdrucke der reinen Substanzen a und b, p_a' und p_b' die Partialdampfdrucke der Substanzen über dem Gemisch sind. p_a und p_b' sind ihrer Natur nach Funktionen nur von T, während p_a' und p_b Funktionen von x und T sind. Bose stellt nun die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temp. durch seine bereits früher[1] besprochene Interpolationsformel $\ln p = A + B \cdot \frac{1}{T} + C \frac{1}{T^2} + D \cdot \frac{1}{T^3}$ dar. Bei p_a' und p_b' sind die Konstt. A, B usw. allerdings wiederum Funktionen von x.

Um die Abhängigkeit von A, B, C und D von x zu finden, geht Bose dann von der Duhem-Margulesschen Gleichung $\frac{\partial \ln p_a'}{\partial \ln x} = \frac{\partial \ln p_b'}{\partial \ln (1-x)}$ aus und erhält schließlich für die Isothermenkurven der Mischungswärme Gleichungen von der Form:

$$Q(x, 1-x)_{T=\text{konst.}} = C_1 x \lg_{10}(1-x) + C_2 (1-x) \lg_{10} + C_3 x (1-x)^2 + C_4 x^2 (1-x).$$

Die Mischungswärmen, die mit Hilfe dieser Gleichung für Gemische von Methylalkohol, Äthylalkohol und Propylalkohol mit Wasser bei je drei Tempp. berechnet wurden, zeigen aber Differenzen gegenüber den beobachteten Werten, und zwar haben diese Differenzen stets denselben regelmäßigen Gang. Der Hauptgrund für diese Abweichungen liegt nach Bose in den für stark assoziierte Substanzen, wie es Wasser und die Alkohole zweifellos sind, unzureichenden Lsgg. der Duhem-Margulesschen Gleichung.

Zum Nachweis von Hydraten in den wäss. Ammoniaklsgg. haben E. Baud und L. Gay[2] die Wärmetönungen und Vol-kontraktionen bestimmt, die beim Mischen von Wasser und flüssigem Ammoniak auftreten. Das Maximum der Wärmetönung liegt bei 46% NH_3, entsprechend der Zus. $NH_3 \cdot 1{,}109\ H_2O$, das Maximum der Volkontraktion bei 52% NH_3, entsprechend $NH_3 \cdot 0{,}9\ H_2O$. Die Vff. glauben dadurch die Existenz eines Monohydrates in der Lsg. zu beweisen.

Mit den thermochem. Verhältnissen des Thoriumchorids und -bromids hat sich E. Chauvenet[3] beschäftigt. In folgender Tabelle bedeuten die Zahlen unter I die Lsg-wärmen, unter II die Wärmetönungen, die beim Übergang des $ThCl_4$ bzw. $ThBr_4$ in dieses Hydrat auftreten, unter III die Wärmetönungen, die beim Übergange des

1) Jahrb. Elch. **14**. 94 (1907).
2) C. r. **148**. 1327; Am. chim. phys. [8] **17**. 398.
3) Ib. **149**. 289.

Digitized by Google

vorhergehenden Hydrates des $ThCl_4$ bzw. $ThBr_4$ in dieses Hydrat auftreten, unter IV diese Wärmetönung, bezogen auf 1 Mol. Wasser.

	I Cal.	II Cal.	III Cal.	IV Cal.
$ThCl_4$ + aq. . .	+ 56,7	—	—	—
$ThCl_4 \cdot 2H_2O$ + aq. . .	+ 41,08	+ 15,62	+ 15,62	+ 7,8
$ThCl_4 \cdot 4H_2O$ + aq. . .	+ 26,23	+ 30,47	+ 14,85	+ 7,42
$ThCl_4 \cdot 7H_2O$ + aq. . .	+ 14,7	+ 42	+ 11,53	+ 3,84
$ThCl_4 \cdot 8H_2O$ + aq. . .	+ 11,45	+ 45,25	+ 3,25	+ 3,25
$ThBr_4$ + aq. . .	+ 70,19	—	—	—
$ThBr_4 \cdot 7H_2O$ + aq. . .	+ 22,55	+ 47,64	+ 47,64	+ 6,80
$ThBr_4 \cdot 10H_2O$ + aq. . .	+ 9,84	+ 60,35	+ 12,71	+ 4,24
$ThBr_4 \cdot 12H_2O$ + aq. . .	+ 2,30	+ 67,89	+ 7,54	+ 3,27

E. Chauvenet[1] hat dann auch thermochem. die Verhältnisse der wasserfreien und kristallwasserhaltigen Doppelsalze des $ThCl_4$ mit Alkalichloriden untersucht. Die Lsg-wärme der homogenen Schmelze $LiCl \cdot ThCl_4$ in Wasser ist + 62,65 Cal., die Bildungswärme aus den beiden Chloriden + 2,45 Cal.

	Lsg-wärme	Bildungswärme auf 1 MeCl	
$ThCl_4$ + LiCl	+ 62,65	+ 2,45	+ 2,45 Cal.
$ThCl_4$ + 2 LiCl	+ 68,83	+ 4,67	+ 2,33 „
$ThCl_4$ + 2 NaCl	+ 50,04	+ 4,3	+ 2,15 „
$ThCl_4$ + 2 KCl	+ 39,12	+ 9,14	+ 4,57 „
$ThCl_4$ + 2 RbCl	+ 27,5	+ 19,3	+ 9,65 „
$ThCl_4$ + 2 CsCl	+ 32,46	+ 14,9	+ 7,45 „
$ThCl_4 \cdot 4$ RbCl	+ 10,65	+ 26,3	
$ThCl_4 \cdot 4$ CsCl	+ 19,79	+ 18,11	
$ThCl_4 \cdot HH_4Cl$	+ 39,82	+ 13,12	

	Lsg-wärme	Bindungswärme von		
		n H_2O fl.	H_2O fl.	H_2O fest
$ThCl_4 \cdot LiCl \cdot 8H_2O$	+ 25,2	+ 37,65	+ 4,7	+ 3,27 Cal.
$ThCl_4 \cdot NaCl \cdot 10H_2O$	+ 5,74	—	+ 5,79	+ 4,36 „
$ThCl_4 \cdot KCl \cdot 9H_2O$	+ 3,05	—	—	+ 3,87 „
$ThCl_4 \cdot 2RbCl \cdot 9H_2O$	+ 0,6	+ 26,9	+ 2,98	+ 1,55 „
$ThCl_4 \cdot 2CsCl \cdot 8H_2O$	+ 2,6	+ 29,86	+ 3,73	+ 2,30 „
$ThCl_4 \cdot 2NH_4Cl \cdot 10H_2O$	— 3,9	—	—	— „

Die Hydrate, Karbonate und Bikarbonate des Rubidiums und Cäsiums hat de Forcand[2] thermochem. untersucht.

1) C. r. **148**. 1267, 1519. 2) Ib. **149**. 97, 719, 1341.

Digitized by Google

	Lsg-wärme		
$RbOH \cdot 2H_2O$	— 0,646 Cal.	$RbOH + H_2O$ fl.	$= RbOH \cdot H_2O$ + 10,562 Cal.
$RbOH \cdot H_2O$	+ 3,707 „	$RbOH \cdot H_2O + H_2O$ fl.	$= RbOH \cdot 2H_2O$ + 4,348 „
$RbOH$	+ 14,264 „	$KOH + H_2O$ fl.	$= KOH \cdot H_2O$ + 9,45 „
Rb_2CO_3	+ 9,077 „	$KOH \cdot H_2O + H_2O$ fl.	$= KOH \cdot 2H_2O$ + 3,04 „
Cs_2CO_3	+ 11,840 „	$CsOH + H_2O$ fl.	$= CsOH \cdot H_2O$ + 12,106 „

$Rb_2CO_3 +$ H_2O	+ 2,883 cal.
$Rb_2CO_3 + 1.5\ H_2O$	— 0,192 „
$Cs_2CO_3 + 3,5\ H_2O$	— 3,599 „
$KHCO_3$	— 5,320 „
$RbHCO_3$	— 4,731 „
$CsHCO_3$	— 4,317 „

Die Bildungswärme des K_2CO_3 aus gelöstem CO_2 und gelöstem K_2O beträgt + 20,200 Cal.:

K_2CO_3	+ 20,200 cal.	$KHCO_3$	+ 11,000 cal.
Rb_2CO_3	+ 20,570 „	$RbHCO_3$	+ 11,030 „
Cs_2CO_3	+ 20,570 „	$CsHCO_3$	+ 11,250 „

Die Bildungswärme des $NaHCO_3$ aus den Elementen beträgt + 228,38 cal.:

$KHCO_3$	+ 231,63 Cal.	Na_2CO_3	+ 221,97 Cal.
$RbHCO_3$	+ 231,92 „	K_2CO_3	+ 275,37 „
$CsHCO_3$	+ 232,92 „	Rb_2CO_3	+ 274,90 „
		Cs_2CO_3	+ 274,54 „

Die Bildungswärmen der Basen aus ihren Elementen sind: KOH + 102,76 Cal., $RbOH$ + 101,99 Cal. und $CsOH$ + 101,03 Cal.

Die thermochem. Verhältnisse der Alkalidikarbonate nach de Forcrand[1] ergeben sich aus folgender Tabelle, in der unter I die Lsg-wärmen, unter II die Bildungswärmen aus den beiden Komponenten, unter III die Bildungswärmen, bezogen auf 1 Mol des neutralen Karbonats, stehen.

	I	II	III
$5\ (K_2CO_3 \cdot 1,5\ H_2O) + 2\ KHCO_3$	— 21,848	— 2,677	— 0,535 Cal.
$3\ (Rb_2CO_3 \cdot 1,5\ H_2O) + 2\ RbHCO_3$	— 7,722	— 3,120	— 1,040 „
$5\ (Cs_2CO_3 \cdot 3,5\ H_2O) + 2\ CsHCO_3$	— 25,800	— 1,214	— 0,243 „
$5\ (Cs_2CO_3 \cdot 2\ H_2O) + 2\ CsHCO_3$	— 8,226	—	— „

Bildungswärmen. — Versch. Bildungswärmen sind bereits in den vorhergehenden Abschnitten bei den Lsg-wärmen usw. angeführt worden.

W. G. Mixter[2] hat die Bildungswärme des Titandioxyds und die Verb-wärmen dieses Oxyds mit Natriumsuperoxyd bestimmt.

---

1) C. r. **149**. 825.

2) Am. J. Science Sill. [4] **27**. 393.

Digitized by Google

$3\,Na_2O_2 + Ti = Na_2O \cdot TiO_3 + 2\,Na_2O + 227100$ cal.
$3\,Na_2O + 3O = 3\,Na_2O_2 + 58200$ „
285300 cal.
$Na_2O + TiO_2 + O = Na_2O \cdot TiO_3 + 69700$ „
$Ti + 2O = TiO_2$ amorph $+ 215600$ cal.
$Na_2O_2 + TiO_2 = Na_2O \cdot TiO_3 + 50300$ „
$Na_2O + O = Na_2O_2 + 19400$ „
$Na_2O + TiO_2 + O = Na_2O \cdot TiO_3 + 69700$ cal.

Die Werte beziehen sich auf 1 g TiO_2. Für 1 g Pb wurden unter denselben Bedingungen 307 cal., für 1 g PbO 162 cal. verbraucht. Die Hydrolysenwärme des Natriumplumbats berechnet sich wie folgt:

$Na_2O \cdot PbO_2 + aq = 2(Na \cdot O \cdot H \cdot aq) + PbO_2 + Na_2O \cdot PbO_2 - H_2O$
15500 cal. = 223600 — 139700 cal. — 68400 cal.

Die Bildungswärme von 1 g ZrO_2 aus Zr ist 258 cal., die des Trioxyds ist 258 + 158 = 416 cal. Die Bildungswärme von 1 g Ceroxyd ist 94,6 cal.

W. G. Mixter[1] hat in analoger Weise die Bildungswärme des Trinatriumorthophosphats aus den Elementen durch Verbrennung von Phosphor mit Natriumsuperoxyd zu 452,7 und 451,4 cal. bestimmt, die Bildungswärme des Trinatriumarsenats aus 3 Na, As, 4 O zu 360,8 cal. Ferner stellte er die thermochem Gleichungen auf: $2\,Sb + 5O = Sb_2O_5 + 229{,}6$ cal.; $Sb_2O_3 + 2O = Sb_2O_5 + 66{,}6$ cal.; $Sb_2O_4 + O = Sb_2O_5 + 19{,}8$ cal.; $2\,Sb + 4\,O = Sb_2O_4 + 209{,}8$ cal.; $2\,Sb + 3\,O = Sb_2O_3 + 163{,}0$ cal.; $3\,Na + Sb + 4\,O = Na_3SbO_4 + 346{,}6$ cal.; $2\,Bi + 3\,O = Bi_2O_3 + 36{,}0$ cal. Neutralisationswärmen: $3\,Na_2O + P_2O_5 = 2\,Na_3PO_4 + 233{,}392$ cal.; $3\,Na_2O + As_2O_5 = 2\,Na_3AsO_4 + 202{,}8$ cal.; $3\,Na_2O + Sb_2O_5 = 2\,Na_3SbO_4 + 163{,}7$ cal.

A. Colson[2] weist darauf hin, daß die „Beständigkeit" ähnlicher anorg. Verbb. in keiner Beziehung zu ihren Bildungswärmen zu stehen scheint.

Die Bildungswärmen von Cupro- und Cuprisulfid hat H. von Wartenberg[3] durch direkte Vereinigung der Elemente im Kalorimeter neu bestimmt. Die Benutzung von gepulvertem rhombischem Schwefel, S_α, lieferte folgende thermochem. Gleichungen:

$$2\,Cu + S_\alpha = Cu_2S_{krist.} + 19{,}0\ Cal.$$
$$Cu + S_\alpha = CuS_{krist.} + 11{,}6\ \text{„}$$

1) Am. J. Science Sill. [4] **28**. 103.
2) C. r. **148**. 837.
3) Z. physikal. Chem. **67**. 446.

Digitized by Google

Diese Werte weichen von den Jul. Thomsenschen Zahlen erheblich ab, dürften aber wohl richtiger sein.

Fr. Swarts[1] hat die Verbrennungs- und Bildungswärmen einiger org. Fluorverbb. gemessen.

	Verbrennungswärme bei konst. Druck	Bildungswärme
Difluoräthylamin	326,01 Cal.	66,69 Cal.
Tetrafluordiäthylamin . . .	566,04 „	116 „
Trifluor-m-toluidin . . .	830,7 „	83,5 „
Acetyltrifluor-m-toluidin .	1042,81 „	128,99 „
Fluoracetamid	249,55 „	92,8 „
Difluoracetamid	208,39 „	115,11 „
Difluoracetanilid	944,82 „	82,7 „

Derselbe Vf. hat auch die Bildungswärme des Anilins und einiger Derivate desselben gemessen.[2]

Anilin	816,76 Cal.	—9,46 Cal.
o-Toluidin	969,93 „	0,7 „
m-Toluidin	965,72 „	4,9 „
p-Toluidin fest	969,31 „	—2,9 „
p-Toluidin fl.	973,5 „	1,3 „
Acetyl-o-Toluidin	1174,61 „	53,6 „
Acetyl-m-Toluidin . . .	1174,72 „	53,5 „
Acetyl-p-Toluidin	1174,31 „	53,9 „

Zum Schluß sei noch auf die thermochem. Unterss. von W. Swientoslawski[3] hingewiesen, die zum Teil hier schon erwähnt sind und die bei wenig neuem experimentellem Material sehr viel Rechnerisches enthalten.

VI. Photochemie.

Eine sehr eingehende, kritisch-historische Darst. versch. photochem. Erscheinungen hat W. D. Bancroft[4] unternommen. Unter der eigentümlichen Überschrift „Die Elektrochemie des Lichtes“ schildert er das Problem der Solarisation[5] bei photographischen Platten. Der Inhalt hat in erster Linie photographisches Interesse.

---

1) Bull. Acad. Roy. Belg. **1909**. 26; Rec. trav. P. B. **28**. 143.
2) Ib. **1909**, 43; Ib. **28**. 155.
3) J. Russ. Physik.-Chem. Ges. **41**. 839, 920, 925, 933.
4) Jahrb. Elch. **15**. 295 (1908).
5) J. Physic. Chem. **13**. 1, 181, 269, 449, 538.

Digitized by Google

Chr. Winther[1] diskutiert die schon öfters erörterte Frage, ob die Gschw. photochem. Vorgänge der Intensität des Lichtes an dem betrachteten Punkte oder der absorbierten Lichtmenge proportional ist. Nach Goldberg trifft die erste Auffassung zu, während Weigert die letztere bewiesen zu haben glaubt. Nun sind nach Luther und nach Luther und Weigert alle photochem. Vorgänge erster Ordnung, und für diese führen beide Auffassungen zu identischen Gschw-formeln; die Absorptionsauffassung ist nur eine Spezialisierung der Intensitätsauffassung. Man kann daher, wenn die photochem. Rkk. sämtlich erster Ordnung sind, zwischen beiden Annahmen nicht entscheiden, wie denn auch die Angaben Goldbergs hierzu ungeeignet sind. Die Angabe Weigerts, der die Proportionalität zwischen absorbierter Lichtmenge und Rk-gschw. zum ersten Male experimentell festgestellt zu haben glaubte, trifft nicht zu, da auch die Grossche Intensitätsformel den Versuchsergebnissen entspricht. Solange also keine photochem. Rk. höherer Ordnung bekannt ist, dürfte zwischen den beiden Anschauungen kaum zu entscheiden sein.

Im Anschluß daran kommt aber Fr. Weigert[2] zu dem Ergebnis, daß der von ihm vertretenen Anschauung, nach der die photochem. Rk. der absorbierten Lichtmenge proportional ist, der Vorzug zu geben sei.

A. Byk hatte im vorhergehenden Berichtsjahre[3] eine Formel für die Rk-gschw. bei der Photopolymerisation des Anthracens entw., die er jetzt noch einmal herleitet.[4]

Im Anschluß an seine thermodynamisch-elch. Theorie der umkehrbaren photochem. Prozesse berichtet A. Byk[5] über Mol-gewichtsbestimmungen von Anthracen in Phenetol, die er zum Nachweis der Gültigkeit der Voraussetzungen dieser Theorie angestellt hat. Ein Gang der Mol-gewichte, die nur wenig von dem theoretischen Werte abweichen, von der Konz. konnte nicht beobachtet werden. Es erweist sich nach Byk angesichts des vorliegenden Versuchsmaterials als unmöglich, auf die elch. Ergänzung der thermodynamischen Grundformeln zu verzichten.

Von Fr. Weigert rührt ein weiterer Beitrag[6] zu seiner thermodynamischen Theorie[7] photochem. Prozesse her. Die früher aufge-

1) Z. wiss. Photogr. **7**. 66.
2) Ib. **7**. 273.
3) Jahrb. Elch. **15**. 295 (1908).
4) Physik. Z. **10**. 480.
5) Z. physik. Chem. **67**. 64.
6) Berl. Ber. **42**. 850.
7) Jahrb. Elch. **15**. 298 (1908).

Digitized by Google

fundene Proportionalität der chem. ausgenutzten Lichtenergie mit der gesamten vom Anthracen absorbierten Energie konnte mittels einer besseren Versuchsanordnung am Anthracen vom neuen bestätigt werden. Aus Versuchen bei 85° und 105° wurde auf eine Verschiebung des Dunkelgleichgewichtes 2 Anthracen $\rightleftarrows$ Dianthracen mit der Temp. zugunsten des Dianthracens geschlossen. Die Wärmetönung der Polymerisation wurde mittels der Isochorengleichung zu — 20000 cal. berechnet. Die Abhängigkeit der Dunkelgleichgewichtskonstt. von der Temp. läßt sich innerhalb kleiner Intervalle durch die Formel $\lg K = -\frac{4{,}330}{T} + 10{,}27$ ausdrücken. Wenn man nun die unter denselben Strahlungsbedingungen pro Minute chem. ausnutzbare Lichtenergie = 0,007 cal. setzt, so ist es möglich, mit Hilfe der rein thermodynamischen Formel Weigerts, zu deren Ableitung theoretisch keine Lichtversuche notwendig waren, bei allen Tempp. zu berechnen, wieviel Dianthracen sich in Toluollsg. nach einer bestimmten Zeit bei einer bekannten Anfangskonz. des Anthracens gebildet hat. Auf die Möglichkeit solcher Berechnungen, allerdings unter anderen Voraussetzungen, hat schon M. Trautz[3] hingewiesen.

Die oben gegebene Formel wurde an einer Reihe von photochem. Bestimmungen bei versch. Tempp. mit genügendem Erfolge geprüft. Außerdem wurden noch Einzelbestimmungen in Benzol und Xylol ausgeführt. Der Teil der vom Anthracen überhaupt absorbierten Lichtenergie, welcher chem. verbraucht wird, wurde direkt ermittelt, und es wurde der auffallend große Wert von ungefähr 4,5% gefunden.

Unter Berücksichtigung der Grundannahmen lassen die beschriebenen photochem. Versuche Folgerungen auf anderen Gebieten zu. Chem. präparativ wurde die Möglichkeit der rein thermischen Bildung des Dianthracens bei hohen Tempp. vorausgesehen und durch den Versuch bestätigt. Es wurde dazu die von Nernst eingeführte Methode der plötzlichen Abkühlung an einen glühenden Draht auf gelöste org. Stoffe übertragen.

Im Anschluß an diese Unters. Weigerts führt A. Byk[1] aus, daß die thermodynamische Theorie Weigerts nur ein Teil seiner thermodynamisch-elch. Theorie ist und daß die von Weigert gebrauchten Gleichungen mit den von ihm abgeleiteten identisch sind, wie sich denn Fr. Weigert unter Aufgabe seines ersten Standpunktes der Bykschen Auffassung mehr und mehr genähert hat. Die neuen

1) Z. wiss. Photogr. **6**. 181 (1908).
2) Berl. Ber. **42**. 1145.

Digitized by Google

Versuche Weigerts über die Berechnung von photochem. Rk-gschww. und des Ausnutzungsfaktors der strahlenden Energie stellen sich als Ausführung gewisser, durch Byks theoretische Arbeit gestellter Aufgaben dar.

Gegen diese Veröffentlichung Byks wendet sich in scharfer Weise Fr. Weigert[1], der die Unabhängigkeit seiner rein thermodynamischen Behandlung photochem. Prozesse von der Theorie Byks betont.

In Gemeinschaft mit G. S. Forbes[2] hat R. Luther die schon früher von ihm mit Goldberg untersuchte Rk. zwischen Chinin und Chromsäure wieder aufgenommen. Der photochem. Vorgang wurde bei konst. Temp. in fast monochromatischem Lichte untersucht, wobei als Lichtquelle eine Uviollampe und als Lichtfilter Farbstofflsgg. dienten. Die Lichtdurchlässigkeit dieser Lichtfilter und der reagierenden Lsgg. wurde gemessen. Es ergab sich, daß sich die Wirkungen des Lichtes versch. Wellenlängen addieren und daß die Lichtrk. gleich der Differenz zwischen der Gesamtrk. und der Dunkelrk. ist. Im Gegensatze zu Goldberg, der die Gschw. der Lichtrk. proportional der Lichtmenge gesetzt hatte, welche durch die Chromsäure absorbiert wird, finden Luther und Forbes, daß die Gschw. vielmehr bei nicht zu geringen Chromsäurekonzz. von der vom Chinin allein absorbierten Lichtmenge abhängt. Dies Ergebnis stimmt mit einer Annahme von Luther und Weigert überein, nach der die photochem. Vorgänge in zwei Stufen verlaufen. Die erste Stufe ist die Umwandlung des Chinins in ein „Photochinin“ als eigentliche Lichtrk. Daran schließt sich die Umsetzung dieses Photochinins mit der Chromsäure als Stufenrk. an. Das Maximum der chem. Absorption ist im Vergleich mit dem der optischen Absorption gegen das rote Ende hin verschoben, was die Vff. auf die Verwendung nicht unendlich dünner Schichten zurückführen wollen, wodurch eine optische Inhomogenität der Systeme eintritt. Durch den Übergang von dünnen zu dickeren Schichten kann man sogar das Verhältnis der chem. Wirkung von Licht zweier versch. Wellenlängen umkehren. Auf die Betrachtungen der Vff. über gedämpfte Elektronenschwingungen, Resonanzenergie, Wildermans photokinetisches Potential kann nur verwiesen werden.

Rk-kinetisch ist noch hervorzuheben, daß die Rk-gschw. der Konz. des Chinins, der Chromsäure und der H-Ionen proportional ist.

---

1) Berl. Ber. **42**. 1783.
2) J. Am. Chem. Soc. **31**. 770.

Digitized by Google

A. Coehn hat im Verein mit A. Wassiljewa[1] das Lichtgleichgewicht des Chlorwasserstoffs untersucht.[2] Das gewöhnliche „Dunkelgleichgewicht“ des Chlorwasserstoffs läßt sich ohne Licht herstellen, indem man auf das Wasserstoff-Chlorgemisch als Katalysator Kohle einwirken läßt, und liegt praktisch bei quantitativer Salzsäurebildung.

Bei Bestrahlung durch eine Quarz-Quecksilberlampe zerfällt der Chlorwasserstoff im Quarzrohr aber ziemlich weitgehend. Dieses Lichtgleichgewicht bei Zimmertemp., aus der Menge des entw. Wasserstoffes bestimmt, ergab sich zu $K = \frac{[H_2][Cl_2]}{[HCl]^2} = 6{,}25 \cdot 10^{-6}$, einer Zers. von 0,25 % HCl entsprechend. Die entsprechende Lichtgleichgewichtskonst. des Systems $2\,SO_3 \rightleftarrows 2\,SO_2 + O_2$ liegt in derselben Größenordnung und beträgt $K = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} = 2{,}9 \cdot 10^{-6}$.

E. Warburg hatte die photochem. Rkk. in solche mit einer Abnahme und mit einer Zunahme der freien Energie eingeteilt.[3] Er betrachtet[4] im Anschluß daran den Fall, daß durch die Bestrahlung eines Gases eine mit Zunahme der freien Energie verbundene Änderung hervorgerufen wird, die auch durch Temp-erhöhung erzeugt werden kann, wie z. B. im System $2\,NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3\,H_2$. Auf Grund thermodynamischer Überlegungen zeigt Warburg, daß die photochem. Zers. des Gases aufhören muß, wenn die Konz. der Zersprodukte die thermischen Gleichgewichtskonzz. für die Temp. der angewandten Strahlung erreicht hat. Dieser Satz wird auf das Gleichgewicht $2\,CO_2 \rightleftarrows O_2 + 2\,CO$ anzuwenden versucht. Indessen fehlen zu einer Prüfung noch Versuche mit Strahlungen von bekannter Temp.

Über die Einwirkung des Lichtes auf die Edersche Fl., eine Lsg. von Ammoniumoxalat und Sublimat, die im Lichte unter Absch. von HgCl Kohlendioxyd entw., hat Chr. Winther[5] gearbeitet. Es wird im besonderen der Einfluß von Ferri- und Ferrosalzen auf die Rk. untersucht, deren Gschw. durch Wägung des nach bestimmten Zeiten ausgeschiedenen Kalomels festgelegt wurde. Durch Zusatz kleiner Mengen Ferrisalzes wird die Lichtempfindlichkeit der Ederschen Fl. erhöht, durch größere Mengen aber vermindert. Es gibt demnach für eine bestimmte Ferrisalzkonz. ein Maximum der Licht-

1) Berl. Ber. **42**. 3183.
2) Vgl. auch Jahrb. Elch. **16**. 18 (1909).
3) Jahrb. Elch. **14**. 243 (1907).
4) Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **11**. 654.
5) Z. wiss. Photogr. **7**. 409.

Digitized by Google

empfindlichkeit. Durch Sauerstoff wird die Rk. gehemmt und die Lage dieses Ferrisalzoptimums verschoben.

Diese Verhältnisse werden durch das Verhalten der Ferrosalzlsgg. erklärt, die imstande sind, Sublimatlsgg. auch im Dunkeln zu reduzieren. Ferrioxalat wird im Lichte zu Ferrosalz und CO_2 reduziert. Ist Sauerstoff zugegen, so oxydiert dieses das Ferrosalz und hemmt so die Rk. Anderseits wird die Kalomelfällung durch Ferrosalze durch die Anwesenheit von Ferrisalzen gehemmt, so daß sich das Optimum der Ferrisalzkonz. erklärt.

In sauerstoffarmer Lsg. ist die Kalomelfällung durch Ferrosalze ein sehr scharfes Reagenz auf Ferrosalze, ihr Ausbleiben bei Ggw. von Sauerstoff ein solches auf Sauerstoff.

Mit der Einwirkung des Lichtes auf org. Farbstoffe hat sich K. Gebhard[1] beschäftigt. Das Zerstören der Farbstoffe durch Licht ist wahrscheinlich durch Autoxydationsvorgänge zu erklären, die durch das Licht nicht nur beschleunigt oder verzögert, sondern auch überhaupt erst hervorgerufen werden können. Gebhard untersucht im besonderen den Einfluß des Lichtes auf das Alizarin, bei dem eine Sprengung des Kerns außer durch Autoxydation auch durch „photochemische Hydrolyse“ erfolgen kann.

H. Stobbe[2] bringt neue Lichtrkk. org. Stoffe, und zwar des Diphenyloktatetrens, das in einer weißen und in einer gelben Modifikation aufzutreten vermag. Bei Ggw. von Sauerstoff sind beide Kohlenwasserstoffe lichtempfindlich, indem sich an ihnen eine oxydative Photork. vollzieht. Bei Abwesenheit von Sauerstoff ist dagegen nur der gelbe Kohlenwasserstoff lichtempfindlich, indem er eine Photoisomerisierung in folgendem Sinne erleidet: gelbes Diphenyloktatetren, Schmelzpunkt 225° → weißes Diphenyloktatetren, Schmelzpunkt 124°. Stobbe weist darauf hin, daß man bei allen photochem. Versuchen der über den lichtempfindlichen Stoffen lagernden Gasschicht eine größere Beachtung schenken muß, vor allem dem Sauerstoff, der ein sehr wichtiger Faktor bei vielen Photorkk. ist, nicht allein wegen seiner Oxydationswirkungen, sondern auch wegen seines großen Einflusses auf die Gschw. der Lichtrkk.

Die Phototropie org. Stoffe hat auch andere Forscher beschäftigt. Nach M. Padoa und F. Graziani[3] sind die β-Naphthylhydrazone versch. aromatischer Aldehyde phototrop, während den α-Hydrazonen diese Eigenschaft abgeht.

1) Z. angew. Chem. **22**. 1890.
2) Berl. Ber. **42**. 565.
3) Atti R. Accad. Lincei [5] **18**. II, 269.

Digitized by Google

Nach A. Senier und Fr. G. Shepheard[1] ist Salical-m-toluidin in hohem Maße phototrop. Bei einer weiteren Unters.[2] ähnlicher Schiffscher Basen wurden in Salical-o-4-xylidin, Salical-o-chloranilin, Salical-p-aminobenzoesäure und Salical-β-naphthylamin noch andere phototrope Stoffe aufgefunden. Außerdem erwiesen sich eine größere Anzahl hierher gehöriger Verbb. als „thermotrop", wenn man als Thermotropie die Eigenschaft bezeichnet, beim Erhitzen tiefer gefärbt zu werden.

G. Ciamician und P. Silber[3] haben ihre Unterss. über chem. Lichtwirkungen zusammengefaßt[4] und fortgesetzt[5]. Aus dem Benzaldehyd erhielten sie durch längere Einwirkung des Sonnenlichtes einen trimeren Benzaldehyd, Benzoesäure, Hydrobenzoin und ein Harz. Dibenzalaceton und Alkohol ergaben ein unbekanntes Produkt. Safrol in Ggw. von Jod bleibt unverändert, während Isosafrol das Diisosafrol liefert. Demnach ist die Allylgruppe unter diesen Bedingungen beständiger als die Propenylgruppe, was sich auch am Verhalten des Methyl- und Isomethyleugenols zeigte, indem nur das letztere ein Diisomethyleugenol lieferte.

Auch E. Paternò[6] hat sich den org. Synthesen mittels des Lichtes zugewandt. Nach Versuchen, die er gemeinschaftlich mit Chieffi[7] ausgeführt hat, verbindet sich Amylen im Sonnenlichte mit aromatischen Ketonen und Aldehyden und Bildung wichtiger org. Produkte. Gesättigte Kohlenwasserstoffe werden in solche mit doppelter Bindung verwandelt, die sich dann zum Teil mit dem Keton vereinigen oder auch direkt tertiäre Alkohole bilden. Aromatische Kohlenwasserstoffe liefern, je nach der Beschaffenheit ihrer Seitenketten, kompliziertere Kohlenwasserstoffe, tertiäre Alkohole oder auch andere Verbb. Äther gehen unter Wasserstoffverlust in ungesättigte Verbb. über, die dann mit den Ketonen versch. zu reagieren vermögen.

Diese Versuche hat E. Paternò dann in Gemeinschaft mit F. Traetta-Mosca[8] fortgesetzt.

Über den Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen hat K. Gebhard[9] Betrachtungen an-

1) J. Chem. Soc. **95**. 441.
2) Ib. **95**. 1943.
3) Jahrb. Elch. **15**. 309 (1908).
4) Ann. chim. phys. [8] **16**. 474; Naturw. Rundschau **24**. 273.
5) Atti R. Accad. Lincei [5] **18**. I, 216.
6) Gaz. chim. **39**. I, 237, 341.
7) Atti R. Accad. Lincei [5] **18**. I, 104.
8) Gaz. chim. **39**. I, 449.
9) Z. angew. Chem. **22**. 433.

Digitized by Google

gestellt. Die Lichtempfindlichkeit ist auf gewisse Substituentengruppen im Molekül zurückzuführen, für deren Empfindlichkeit er eine bestimmte Reihenfolge angibt. Im engen Zusammenhange mit diesen Gruppen stehen auch die sensibilisierenden Eigenschaften dieser Farbstoffe. Günstig für die Lichtechtheit sind einfache Bindungen, während chinoide Bindungen die Lichtempfindlichkeit erhöhen. Indessen ist das Chromophor für die Lichtbeständigkeit keineswegs allein maßgebend. Der Einfluß der Substituenten läßt sich dahin zusammenfassen, daß 1. Farbstoffe, die für beschleunigend wirkende Zusätze charakteristische Gruppen enthalten, besonders lichtempfindlich sind; 2. Farbstoffe, die für verzögernd wirkende Zusätze charakteristische Gruppen enthalten, besonders lichtecht sind; 3. Farbstoffe, die beschleunigende Komplexe enthalten, durch Einführung verzögernder Gruppen lichtechter gemacht werden können und umgekehrt. Beschleunigend wirkt vor allem die OH-Gruppe, ferner substituierte Aminogruppen; verzögernd das H-Ion, ferner NH_2, sowie SO_4-, Br- und Cl-Ion.

Auf eine systematische Zusammenstellung von ätherischen Ölen als Sensibilisatoren für das Farbenanpassungsvermögen, Farbenausbleichverfahren usw. von Fr. Limmer[1] sei hier nur hingewiesen.

In einer anderen Veröffentlichung berichtet Fr. Limmer[2] über Versuche von Hübl über die Lichtempfindlichkeit von Farbstoffen in Ggw. anderer Stoffe. Während Gelatineschichten, die mit reinen Farbstoffen angefärbt waren, sich im direkten Sonnenlichte als ziemlich lichtecht erwiesen, werden sie in Ggw. von etwas Glyzerin sehr lichtempfindlich und bleichen rasch aus. Methylenblau, Phenosafranin und Scharlach werden durch Glyzerin sehr lichtempfindlich, Kristallviolett und Rose bengale nur mäßig, während Patentblau, Echtrot und Tartrazin dadurch gar nicht sensibilisiert werden. Die Lichtempfindlichkeit des Methylenblaus wird durch Glyzerin um das 500- bis 1000fache erhöht. Noch weiter wird die Empfindlichkeit durch Zusatz von arsensauren Salzen gesteigert, so daß sich ein Ausbleichen in wenigen Minuten bewirken läßt. Die sensibilisierende Wirkung des Glyzerins wird durch gewisse Salze, wie Cu-, Ni- und Co-Salze, mehr oder weniger aufgehoben.

Die Veränderungen, welche in Chromatgelatineschichten durch Belichtung hervorgebracht werden, hat H. Mayer[3] durch Leitfmessungen zu verfolgen gesucht. Er fand, daß die Leitf. durch Be-

1) Photogr. Korrespondenz **1909**. Januar.
2) Z. angew. Chem. **22**. 1715.
3) Z. physik. Chem. **66**. 33.

Digitized by Google

lichtung geringer wird und daß die Abnahme recht beträchtlich sein kann. Mit der Temp. steigt die Leitf. der Chromatgelatine stark beschleunigt an. Die Temp-koeff. sind für belichtete und nichtbelichtete Schichten versch. Auch die Feuchtigkeit der Atm. wirkt auf das Leitv. ein. Die prozentuelle Änderung der Leitf. ist für den Einfluß der Belichtung eine charakteristische Größe; denn sie ist unabhängig von dem ursprünglichen Werte derselben vor der Belichtung. Die Lichtempfindlichkeit der Chromatgelatine nimmt mit dem Alter ab.

Um die Farbe und Intensität fluoreszierender Lsgg. miteinander vergleichen zu können, hat H. Stobbe[1] einen einfach herzustellenden App. konstruiert, bei dem das Licht einer Bogenlampe von unten her durch die beiden Vergleichszylinder geht und hier in den Lsgg. fluoreszierende Doppelkegel erzeugt, die in einem schwarzen, geschlossenen Kasten nebeneinander betrachtet werden können. Stobbe hat Auflösungen des 1-Phenyl-naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrids in versch. Lsg-mitteln miteinander verglichen. Dieses Anhydrid fluoresziert nicht in ganz bestimmten Gruppen von Lsg-mitteln, wie in den Alkyljodiden, den Äthern und den Säureestern, im Gegensatz zu der Mehrzahl der anderen als Lsg-mittel fungierenden Fll. Die Fluoreszenzen der Anhydridlsgg. in den Chlor- und Bromverbb. sind am stärksten; außerdem sind hier die Fluoreszenzfarben am weitesten nach Dunkelblau und Violett verschoben im Vergleich zu den halogenärmeren Verbb. Stobbe denkt daher an eine Beziehung zwischen der Fluoreszenzfarbe des Phenylnaphtalindicarbonsäureanhydrids und der chem. Konstitution des Moleküls der lösenden Fll., die vielleicht in einer Assoziation zwischen Lsg-mittel und gelöstem Stoff besteht.

Einen Beitrag zur Kenntnis der elektrolytischen Leitf. fluoreszierender Lsgg. liefert A. Rassenfosse.[2] Während die Leitf. einer 10 proz. KCl-Lsg. durch Belichtung nicht verändert wurde, nahm die Leitf. versch. konz. Lsgg. von Fluorescein und Eosin in Wasser bei der Belichtung zu, und zwar am stärksten, wenn die Farbe des Lichtes dem Absorptionsmaximum entsprach. Bei undurchsichtigen Fluoresceinlsgg. konnte keine Änderung festgestellt werden.

Zu dieser Unters. gibt P. de Heen[3] eine theoretische Einführung, nach der jede Ursache, welche die Schwingungen der Ionen vermehrt, auch die thermische und elektrische Leitf. vergrößert.

---

1) Berl. Ber. **42**. 790.
2) Bull. acad. Belg. **1909**. 995.
3) Ib. **1909**. 985.

Digitized by Google

Die chem. Rkk., die möglicherweise der Phosphoreszenz zugrunde liegen, teilt W. D. Bancroft[1] folgendermaßen ein: 1. Reversible Bildung einer Gas- oder Dampfhaut an der Oberfläche eines festen Körpers. 2. Reversible Diss. unter Bildung eines oder mehrerer flüchtigen Bestandteile. 3. Reversible Diss. unter Bildung eines nichtflüchtigen Bestandteils. 4. Reversible Bildung anderer allotroper Modifikationen. 5. Reversible Lsl-änderungen. 6. Reversible Oxydation 7. Reversible Bildung von Ionen. 8. Irreversible Vorgänge.

Über die Phosphoreszenz des Phosphors bei der Oxydation durch Luft bringen L. und E. Bloch[2] eine kurze Mitteilung, nach der die Phosphoreszenz und das gleichzeitig auftretende Ozon nicht vom P selbst, sondern durch Oxydation einer Emanation des Phosphors, die durch den Luftstrom fortgeführt wird, entstehen. Vielleicht ist diese „Emanation“ das Anhydrid der phosphorigen Säure, das sich dann unter lebhafter Verbrennung in das Anhydrid der Phosphorsäure verwandelt.

In denselben hohen spekulativen Regionen bewegt sich eine Unters. L. Blochs[3] über die Phosphoreszenz und Verbrennungsflamme des Schwefels, die bei 200° zu beobachten ist. Auch die Phosphoreszenz des Arsens bei 200° ist wie die des Schwefels und des Phosphors eine Oxydationserscheinung, bei der sich deutlich As_2O_3 bildet.[4]

J. A. Wilkinson[5] hat sich mit der Phosphoreszenz anorg. Salze beschäftigt. Es besteht nach seinen Unterss. eine enge Beziehung zwischen der Phosphoreszenz und den chem. Wirkungen. So ist die elektrolytische Bildung der Chloride, Bromide, Jodide und Sulfate des Cd, Zn, Pb, Cu, Ag, Mg und Hg von einer Lichtentw. begleitet, und die Farbe dieses Lichtes stimmt überein mit dem Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzlicht, das diese Salze unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen entwickeln. Auch bei der direkten Vereinigung von Metall und Säureradikal tritt Lumineszenz auf. Kalium und Natrium erzeugen versch. Licht, je nachdem, ob sie sich langsam oder schnell mit dem Säureradikal vereinigen. Die Farbe der Phosphoreszenz und Thermolumineszenz stimmt überein mit der Farbe der Lumineszenz bei langsamer Vereinigung. Das Phosphoreszenzlicht ist fast immer von derselben Farbe, wie das bei

1) Z. physik. Chem. **69**. 15.
2) C. r. **147**. 842.
3) Ib. **148**. 782.
4) Ib. **149**. 775.
5) J. Physic. Chem. **13**. 691.

Digitized by Google

der langsamen Vereinigung der Stoffkomponenten entw. Einige Salze, die man früher für phosphoreszent gehalten hatte, sind es im reinen Zustande nicht, können es aber durch Zusatz anderer Stoffe werden.

L. Brüninghaus[1] hat eine Theorie der Phosphoreszenz aufzustellen versucht. Er geht davon aus, daß die phosphorogenen Stoffe im allgemeinen Licht absorbieren, während die Verd-mittel meist durchsichtig sind. Die mittlere Lage der Emissionsgebiete ist außerdem nicht weit entfernt von der mittleren Lage der Absorptionsgebiete. Brüninghaus nimmt nun an, daß nur die Moleküle der inneren Schichten des Phosphors und von diesen auch nur die phosphorogenen, also nicht die des Verd-mittels, das Licht aussenden. Außerdem sollen die phosphorogenen Moleküle der äußeren Schichten dieses Licht schwächen. Für die Intensität einer gegebenen Wellenlänge als Funktion der Konz. c des Phosphorogens erhält er dann die Beziehung $J = k \cdot c \cdot e^{-B \cdot c}$, woraus für $c = \frac{1}{B}$ ein Maximum folgt. Experimentell konnte diese Formel nicht genügend geprüft werden.

Lumineszenzerscheinungen bei einigen org. Stoffen hat A. Pochettino[2] untersucht, und zwar hat er sich besonders mit dem Aufleuchten org. Substanzen in Kathoden- und Anodenröhren beschäftigt. Die Lumineszenzerscheinungen sind durchaus nicht nur an den festen Zustand gebunden; indessen ist das Nachleuchten im flüssigen Zustande verhältnismäßig schwach.

D. Gernez[3] faßt seine früheren Unterss. über Tribolumineszenz zusammen[4], wozu dann M. Trautz[5] einige berichtigende Bemerkungen macht.

Die Lumineszenz und Kristallform des Kaliumnatriumsulfats hat B. Lindener[6] in den Kreis seiner Betrachtungen gezogen. Er bestätigt die Angabe Bandrowskis, daß das Auskristallisieren des Doppelsulfates von deutlicher Kristallolumineszenz begleitet ist, die am besten bei einer Lsg. mit 2 bis 2,5 $K_2SO_4 + Na_2SO_4$ zu beobachten ist. Die Schönwaldsche Beobachtung über die Tribolumineszenz dieses Salzes beim Zerdrücken wird ebenfalls bestätigt sowie die Angabe von Penny und Scacchi über die Pyrolumineszenz, die beim Aufgießen von heißem Wasser auf frisch gefällte Kristalle zu beobachten ist.

---

1) C. r. **149**. 1122, 1375.
2) Atti R. Accad. Lincei [5] **18**. II, 358.
3) Ann. chim. phys. [8] **15**. 516.
4) Jahrb. Elch. **15**. 310 (1908).
5) Physik. Z. **10**. 255. 6) Bull. Acad. St. Pétersbourg **1909**. 961.

Digitized by Google

Schließlich sei noch eine Unters. von L. Vanino und E. Zumbusch[1] über die Bologneser Leuchtsteine erwähnt, nach der diese Leuchtsteine Polysulfide sind. Es werden Vorschriften zur Darst. recht wirksamer Leuchtmassen gegeben.

Mit Hilfe ihres bereits beschriebenen Zentrifugalzerstäubers[2] haben E. Beckmann und P. Wäntig den Einfluß des Anions des färbenden und zerstäubten Salzes auf die Intensität der gefärbten Salzflamme festgestellt.[3] Die mit versch. Metallsalzen gefundene Reihenfolge ist nicht zufällig. Denn diese bleibt auch bei höheren Konzz. erhalten. Ein Wechsel des Anions ändert die Nuance der Färbung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die versch. Linien eines Spektrums durch die versch. Anionen in gewissen Fällen nachweislich ungleich beeinflußt werden. Bei den Alkalien zeichnen sich vielfach die Salze sauerstoffreicher Säuren durch größere Intensität aus, während in die Flamme eingeführtes H_2O_2 keine bemerkenswerte Intensitätssteigerung hervorruft.

Von den alkalischen Erdmetallen übertreffen beim Ca die Halogenverbb. die Salze mit stark sauerstoffhaltigen Säuren an Intensität; daß aber auch das Umgekehrte vorkommen kann, zeigt sich beim Ba. Fremdsalze vermindern die Intensität der Flammenfärbung.

Bei Prüfung der elektrischen Leitf. und ihrer Beziehungen zur Intensität der Flammenfärbung bestätigte sich die von Gouy und Arrhenius festgestellte Beziehung zwischen Konz. des Salzstaubes und der Intensität bzw. Leitf. der Flamme nur unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen und bei geeigneter Auswahl der untersuchten Salze. Zwischen Leucht- und Leitv. besteht zweifellos ein innerer Zusammenhang.

VII. Leitfähigkeit.

Allgemeines. — Um die durch Verunreinigungen (Abwässer, Laugen usw.) bewirkten Leitf-änderungen der fließenden Gewässer registrieren zu können, hat M. Pleißner[4] seine Apparatur[5] weiter ausgebaut. Von einer Gleichstrombatterie geht der Strom abwechselnd durch die eingesenkten Elektroden und durch einen Draht bekannten

1) J. pr. Chem. [2] **80**. 69.
2) Jahrb. Elch. **16**. 21 (1909).
3) Z. physik. Chem. **68**. 385.
4) Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt **30**. 483.
5) Jahrb. Elch. **15**. 313 (1908).

Digitized by Google

Wid. Die beiden Stromstärken werden selbsttätig aufgezeichnet. Die Stromrichtung wird nach je 2 Minuten umgewechselt. Es ist eine Akkk-batterie, die freischwimmenden Graphitelektroden und das Registrieramperemeter erforderlich. Es ergeben sich zwei Kurven, von denen die eine die Klemmenspannung der Batterie kontrolliert und die andere den zeitlichen Verlauf der Stromstärke beim Durchgang des Stromes durch das zu untersuchende Wasser darstellt. Ist k die Spannung der Batterie, p die besonders zu bestimmende Polarisation, C die Wid-kapazität des Elektrodengefäßes und i die gemessene Stromstärke, so ergibt sich das spez. Leitungsvermögen des untersuchten Wassers zu $\varkappa = \frac{i \cdot C}{k - p - i}$. Das Leitungsvermögen der natürlichen Wässer läßt sich mit dieser Apparatur bis auf 5 % ermitteln. Der Temp-koeff. des Leitv. der Wässer versch. Flüsse ergab sich im Mittel zu 0,023.

Von praktischem Interesse ist, daß vermittelst dieser verhältnismäßig einfachen Vorrichtung eine plötzliche Verunreinigung der Flüsse, z. B. durch nächtliches Ablassen von Fabrikabwässern, recht genau festgestellt werden kann.

In einer Abhandlung über Elektrizitätsleitung stellt J. Königsberger[1] die Unterschiede zwischen Elektrizitätsleitung durch Ionen und durch Elektronen zusammen. Die Elektronenleitung scheint nach dem Vf. viel häufiger aufzutreten, als man bisher angenommen hat, und kann auch häufig von der Ionenleitung nicht völlig getrennt werden. Die Unterschiede zwischen Ionen- und Elektronenleitung sind folgende: 1. Transport von Masse und Absch. elektrolytischer Produkte an den Stromzuleitungsstellen. Die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes ist eine grundlegende Voraussetzung für die Elektrolyse. 2. Mit dem elektrischen Transport chem. Masse bei der Ionenleitung hängt die Polarisation zusammen. 3. Ein neues Kriterium, um zwischen Ionen- und Elektronenleitung im festen Zustande unterscheiden zu können, gibt mit Hilfe des Nernstschen Verteilungssatzes das Verhalten in wäss. Lsg. Verbb., die viele Ionen in wäss. Lsg. geben, ohne chem. zersetzt zu werden, leiten auch im festen Zustande hauptsächlich elektrolytisch. Dagegen sind die in Wasser unlsl. oder nur kolloidal lsl., d. h. suspendierten und nicht ionisierten Verbb. im wesentlichen metallische Leiter. 4. Einen weiteren Unterschied gibt die Temp-kurve der Leitf. Für feste, einheitliche, metallisch leitende Substanzen ist ein Minimalwert des Wid. bei einer

1) Z. f. Elektroch. 15. 97.

Digitized by Google

bestimmten Temp., die allerdings bisweilen unbequem hoch oder niedrig, natürlich auch über dem Schmelz- oder Sublimationspunkte bei gegebenem Drucke liegen kann, vorhanden. Bei festen einheitlichen Elektrolyten dagegen nimmt der Wid. mit steigender Temp. stets ab. 5. Für Elektronenleitung in einer Substanz ist ferner das Auftreten von kontinuierlicher Absorption und Emission charakteristisch. Elektrolytisch leitende Salze, fest oder flüssig, zeigen, auch wenn sie stark ionisiert sind und erhebliches Leitv. besitzen, nur selektive Absorption in Ultraviolett und Ultrarot. Diese fünf Bedingungen sind nach Königsberger gleichzeitig erfüllt, wenn Elektronenleitung vorhanden ist.

Für den elektrischen Wid. einheitlich zusammengesetzter, fester Substanzen, die keine Polarisation oder Absch. elektrolytischer Produkte zeigen, läßt sich die Temp-abhängigkeit des Wid. w durch die Formel $w = w_0(1 + \alpha t \pm \beta t^2) e^{-q\frac{t}{(273+t)t}}$ darstellen, wo w den Wid. bei t^0, w_0 bei 0^0, α und β die Temp-koefff. des Stoffes nach vollständiger Diss. der Elektronen, also die der Metalle bedeuten, welche angenähert $\alpha = 0{,}003$, $\beta = 0{,}000002$ sind. Ferner ist $q = \frac{q'}{2}$ oder $\frac{q'}{4}$, wenn q' die Diss-wärme pro Mol des neg. Elektrons ist. Ein Minimum des Wid. ergibt sich aus dieser Formel für $T = \sqrt{q\frac{1+\alpha t}{\alpha}}$.

Elektronenleitung kann auch in flüssigen Stoffen auftreten, z. B. in geschmolzenen Metallen.[1]

Interessant ist das Verhalten der Stoffe im gasförmigen Zustande, bzw. in Vakuumröhren. Substanzen mit Elektronenleitung im festen Zustande geben als neg. Elektroden leicht neg. Elektronen ab (Kathodenstrahlen, Wehneltеffekt, Hallwachseffekt usw.). Substanzen mit Ionenleitung, wie die Salze, geben als Anode pos. Ionen ab (Anodenstrahlen von Gehrcke und Reichenheim). Auch ohne Ladung werden bei hoher Temp. von Metallen und allen Oxyden neg. Elektronen ausgeschleudert. Daß glühende Salze nicht von selbst bei hoher Temp. Ionen, entsprechend ihrer Diss. in Ionen, aussenden, liegt an der kleineren Gschw. infolge der etwa 500000 mal größeren Masse. Wenn das neg. Elektron sich vollständig vom Metall entfernen kann, ohne daß neg. Ladung nachgeschafft wird, so z. B. in den Kanalstrahlen, so bleibt das pos. geladene Metallatom zurück, das sich von dem etwa durch Ionendiss. entstandenen Metallion (im Bunsenbrenner oder dem elektrischen Lichtbogen) nicht unterscheidet.

1) Vgl. Skaupy, Jahrb. Elch. **14**. 264 (1907).

Digitized by Google

Um aus dem chem. Charakter einer Verb. erschließen zu können, wann Ionen- und wann Elektronenleitung auftritt, kann man die Diss-wärme heranziehen. Alle elektropos. Elemente, wie die Metalle, haben äußerst geringe, manche vielleicht sogar neg. Diss-wärmen. Die elektrolytisch schwer oder gar nicht abscheidbaren Elemente, die Halbmetalle, haben Diss-wärmen mittlerer Größe zwischen 50 und 2000. Die elektroneg. Elemente, die Metalloide, sind Isolatoren mit sehr großer Diss-wärme des neg. Elektrons. Die Grenze zwischen Elektronen- und Ionenleitung dürfte etwa durch $2q = 40000$ gegeben sein.

Ob Ionen- und Elektronenleitung in einheitlichen festen Substanzen gleichzeitig stattfinden, ist noch unsicher.

Zwischen der Größe q und dem optischen Verhalten einfacher chem. Verbb. bestehen versch. Beziehungen. So ergibt sich aus der elektromagnetischen Lichttheorie ein Zusammenhang zwischen kontinuierlicher Absorption und Emission und dem Leitv. Substanzen mit kleinem q, die daher schon bei gewöhnlicher Temp. diss. sind, zeigen kontinuierliche Absorption. Außerdem aber haben die noch gebundenen Elektronen ein Gebiet selektiver Absorption mit einem Maximum da, wo ihre Eigenwellenlänge liegt. Leitungs- und Schwingungselektron können identisch sein. Substanzen mit Elektronenleitung haben häufig keine Eigenschwingung im Ultrarot.

Den Einfluß des Druckes auf das elektrolytische Leitv. von Lsgg. hat Fr. Körber[1] untersucht. Die Hauptergebnisse dieser inhaltreichen Arbeit, die sich an Unterss. von G. Tammann[2] anschließt, sind folgende: Der das Leitv. verbessernde Einfluß des Druckes nimmt mit steigender Temp. ab, wie auch schon frühere Beobachter gefunden haben und wie aus folgender Tabelle hervorgeht, die die relativen Werte der Widd. einer 0,01 n KCl-Lsg. enthält, bezogen auf den Wid. bei Atm-druck als Einheit.

Druck Atm.	0,01°	19,18°	39,40°	59,20°	78,88°	99,50°
1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
500	0,9512	0,9612	0,9765	0,9850	0,9928	0,9978
1000	0,9146	0,9350	0,9645	0,9777	0,9892	0,9976
1500	0,8914	0,9194	0,9570	0,9740	0,9880	0,992
2000	0,8780	0,9117	0,9530	0,9743	0,9900	1,0024
2500	0,8720	0,9100	0,9526	0,9760	0,9935	1,0072
3000	0,8720	0,9103	0,9547	0,9803	1,000	1,0145

1) Z. physik. Chem. **67**. 212. 2) Wied. Ann. **69**. 767 (1899).

Digitized by Google

Die Isothermen nähern sich mit steigenden Tempp. der Druckachse und schneiden dieselbe unter Beibehaltung eines Minimums bei 100°. Der Temp-koeff. des Druckeinflusses hat für KCl ein Maximum bei etwa 30°. Von 50° bis 100° ist er konstant.

Die Abhängigkeit des Leitv. λ vom Drucke p wird durch die Gleichung wiedergegeben $\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\Delta \lambda}{\Delta p} = \frac{1}{v} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta p} + \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\Delta \eta}{\Delta p} + \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\Delta \alpha}{\Delta p}$, wo α der Diss-grad des gelösten Elektrolyten und η die Ionenreibung ist. In verd. Lsg. kann man die Abhängigkeit des Diss-grades α vom Druck p vernachlässigen. Dann erhält man für den Druckeinfluß auf die Reibung der Ionen die Gleichung

$$\frac{1}{\eta} \cdot \frac{\Delta \eta}{\Delta p} = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\Delta \lambda}{\Delta p} - \frac{1}{v} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta p}.$$

Die für Chlornatrium gefundene Übereinstimmung zwischen dem Druckeinfluß auf die Ionenreibung des gelösten Stoffes und die Viskosität des Lsg-mittels findet sich nicht mehr bei den anderen untersuchten Elektrolyten. Für versch. Ionen ist dieser Druckeinfluß demnach versch. In verd. Lsgg. ist dieser Druckeinfluß additiv. Ionen mit größerem Atomgewicht zeigen im allgemeinen eine kleinere Reibungsverminderung durch den Druck als Ionen mit kleinerem Atomgewicht. K und Na machen aber eine Ausnahme. Entsprechend dem Gesetze, das Kohlrausch für die Temp-koefff. der Ionenreibung bei steigender Temp. gefunden hatte, ergab sich für höhere Tempp. eine Annäherung der Isothermen des Druckeinflusses auf die Ionenreibung für die versch. Elektrolyte. Hier macht das H-Ion eine Ausnahme. Der Druckeinfluß auf das Leitv. starker Elektrolyte ist bis zu mäßigen Konzz. nicht nur bis 500 Atm., wie schon Röntgen gezeigt hatte, sondern auch bei höheren Drucken im wesentlichen von der Konz. unabhängig. Mit zunehmender Konz. sinkt er aber zu kleineren Werten der Leitf-änderung. Von den Verdd. $v = 100$ an nimmt der Druckeinfluß auf das Leitv. infolge des Hervortretens des Druckeinflusses auf das Leitv. des Verd-wassers zu. Es bestätigt sich mit genügender Genauigkeit, daß der Ausdruck $\frac{\lambda'}{\lambda} \cdot \frac{1}{\lambda'} \cdot \frac{\Delta \lambda'}{\Delta p}$, in dem λ' das Leitv. des Verd-wassers bedeutet, den Zuwachs des Druckeinflusses auf das Leitv. infolge des Druckeinflusses aut das Verd-wasser gibt. Die für $ZnSO_4$ bestimmten Isobaren der Druckänderung der Leitf. in Abhängigkeit von der Konz. haben, wie schon Röntgen für 500 Atm. gefunden hatte, ein ausgesprochenes Maximum, und zwar für alle Drucke bei der gleichen Konzentration. Die aus den Leitf-isothermen für NaCl,

Digitized by Google

CH_3COONa, HCl und CH_3COOH für 20° und 40° gefundenen Werte des Druckeinflusses auf die Diss. der Essigsäure stimmen für 20° befriedigend mit den nach der Formel Plancks für die Abhängigkeit des Diss-grades vom Druck, $\frac{d \ln K}{dp} = -\frac{\Delta v}{1000 R \cdot T}$, berechneten Werten überein. Mit steigender Temp. zeigen sie aber im Gegensatz zu den berechneten Werten eine Zunahme des Druckeinflusses auf die Diss.

Zu dieser Arbeit Körbers bemerkt S. Lussana[1], daß er schon früher[2] teilweise zu denselben Schlüssen gekommen ist.

Eine eingehende kritische Besprechung der Anomalie der starken Elektrolyte und der Gültigkeitsgrenzen des Verd-gesetzes rührt von R. Wegscheider[3] her. Nach den Wegscheiderschen Darlegungen scheint es möglich, daß die Elektrolyte, unabhängig von ihrer Stärke, ein viel gleichmäßigeres Verhalten zeigen, als man bisher angenommen hat. Dabei sind allerdings einige noch recht unsichere Voraussetzungen gemacht, die sich insbesondere darauf beziehen, daß die Anomalie der starken Elektrolyte durch die Anomalie der konz. Lsgg. hinausgeschoben oder verdeckt werden kann, und daß die Genauigkeit der Bestimmung der äqu. Leitf. der Salze in sehr verd. Lsgg. bisher überschätzt wurde. Gibt man diese Voraussetzungen zu, so läßt sich folgendes sagen.

Alle Elektrolyte gehorchen in verd. Lsgg. annähernd dem Ostwaldschen Verd-gesetze. Das Ungültigwerden dieses Gesetzes hängt vor allem von der Ionenkonz. ab, und zwar treten stärkere Abweichungen bei binären Elektrolyten mit einwertigen Ionen bei einer Ionenkonz. von ungefähr 0,03 Mol/l auf, falls diese bei nicht allzugroßer Konz. des Elektrolyten erreicht wird. Diese Grenze kann bei mittelstarken Elektrolyten durch die „Anomalie der konzentrierten Lösungen“ bei 0,06, in Ausnahmefällen oder bei starker zweistufiger Diss. vielleicht auch weiter hinausgeschoben werden. Bei anorg. Elektrolyten kann sie etwas tiefer liegen und ist dann von der Natur des Elektrolyten abhängig.

Auf den Bereich der Gültigkeit des Verd-gesetzes folgt bei starken und mittelstarken Elektrolyten ein Konz-bereich, in welchem die Konst. des Verd-gesetzes mit steigender Konz. wächst („Anomalie der starken Elektrolyte“). Für Aminbasen ist diese Anomalie noch

1) Nuovo Cimento [5] **18**. II, 170.
2) Ib. [4] **2**. 263 (1895); **5**. 354, 441 (1897).
3) Z. physik. Chem. **69**. 603.

Digitized by Google

nicht nachgewiesen. Bei schwachen Elektrolyten bleibt sie aus, weil in jenen Konzz., bei denen sie auftreten könnte, bereits die „Anomalie der konzentrierten Lösungen“ überwiegt. Diese besteht darin, daß die Konst. des Verd-gesetzes mit steigender Konz. abnimmt. Diese Erscheinung macht sich bei org. Säuren und NH_3 ungefähr von $v = 10$ ab bemerkbar. Bei starken anorg. Elektrolyten, insbesondere bei Salzen, tritt sie erst in größerer Konz. ($v \leqq 1$) auf. Sie macht bei schwachen Elektrolyten das Verd-gesetz schon unterhalb der Ionenkonz. 0,03 ungültig.

A. Reychler sucht mit Hilfe seiner Theorie der beweglichen Ionen[1] zu erklären[2], warum für die Diss. starker Säuren und Basen und neutraler Salze nicht das einfache Ostwaldsche Verd-gesetz, sondern die van't Hoffsche Gleichung $\frac{x^{1,5}}{(1-x)\sqrt{v}} = \text{konst.}$ gilt.

G. Ciamician[3] legt in etwas modernisiertem Gewande den Inhalt einer älteren Abhandlung[4] über elektrolytische Diss. dar, nach der die Entstehung der Ionen eines gelösten Stoffes auf eine Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lsg-mittel, auf eine Art Komplexbildung unter Betätigung der Neben- oder Kontravalenzen der beteiligten Elemente zurückzuführen ist.

A. A. Noyes hat seine Leitf-unterss. fortgesetzt[5] und erörtert in Gemeinschaft mit J. Johnston[6] die Leitf. und Ionisationsverhältnisse von Salzen mit mehrwertigen Ionen. Um mit möglichst versch. Salztypen zu arbeiten, wurden die Leitff. der wäss. Lsgg. von KNO_3, Kaliumoxalat, $Ca(NO_3)_2$, Kaliumcitrat, $La(NO_3)_3$, $K_4Fe(CN)_6$, $Ca_2Fe(CN)_6$, $Ba_2Fe(CN)_6$ und $La_2(SO_4)_3$ zwischen 0° und 156° gemessen. Es geht aus den Leitf-werten hervor, daß die Leitf. Λ und der Ionisationsgrad α bei allen Salzen sich mit der Konz. C nach angenähert demselben Gesetz ändert, das Noyes schon früher abgeleitet hat. Es ist $C(\Lambda_0 - \Lambda) = K(C\Lambda)^n$ oder $C(1-\alpha) = K(C\alpha)^n$, wo K und n Konst. sind. n bewegt sich ziemlich unabhängig von der Art des Salzes und von der Temp. zwischen 1,40 und 1,55. Für versch. Salze desselben Typus ist der Diss-grad bei derselben Konz. und Temp. derselbe. Die Diss. nimmt bei allen untersuchten Salzen mit

---

1) Jahrb. Elch. **10**. 15 (1903).
2) J. chim.-phys. **7**. 58.
3) Z. physik. Chem. **69**. 96.
4) Ib. **6**. 403 (1890).
5) Jahrb. Elch. **15**. 323 (1908).
6) J. Am. Chem. Soc. **31**. 987.

Digitized by Google

wachsender Temp. ab und ist um so geringer, je größer das Produkt aus den Valenzen der Ionen des Salzes ist. Aus den Leitf-messungen wurde der van't Hoffsche Faktor i berechnet und mit dem sich aus Gefrierpunktsdaten ergebenden verglichen. Hierbei traten recht erhebliche Unterschiede, bis zu 10%, auf, für die eine Erklärung nicht gegeben werden kann.

Mit der Temp-abhängigkeit der Äqu-leitf. hat sich im Anschluß an die vorhergehende Unters. J. Johnston[1] beschäftigt. Aus Leitf-messungen zwischen 0° und 156° an wäss. Lsgg. von KCl, NaCl, NH_4Cl, KNO_3, $AgNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$, CH_3COONa, K_2SO_4, Kaliumoxalat, Kaliumcitrat, $K_4Fe(CN)_6$, HCl, HNO_3, NaOH und $Ba(OH)_2$ wurden die Äqu-leitff. für unendliche Verd. Λ_0 extrapoliert. Es ergab sich, daß diese Äqu-leitf. für alle Ionen, ausgenommen für H- und OH-Ion, eine Funktion der Fluidität φ des Wassers ist, und zwar ist $\Lambda = k \cdot \varphi^m$, wo m für jedes Ion eine Konst. ist, die zwischen 0,81 und 1,03 liegt. Da die Temp-abhängigkeit der innern Reibung des Wassers bekannt ist, so ergibt sich für die Temp-abhängigkeit der Äqu-leitf. die Beziehung $\Lambda = \frac{1}{k}(t + 43{,}25)^p$. Johnston gibt die Werte für p und lg k für die einzelnen Ionen an, so daß man deren Leitf. bei jeder Temp. berechnen kann.

Das Verhältnis $\frac{\Lambda}{\varphi}$ nimmt mit steigenden Tempp. etwas ab, und zwar um so mehr, je größer die Leitf. ist. Einige Ausnahmen, die besonders bei höherwertigen Ionen auftreten, sind wohl auf eine Änderung des Hydratationszustandes mit der Temp. zurückzuführen.

Den elektrolytischen Wid. einiger Elektrolyte im Magnetfelde hat W. W. Stifter[2] untersucht. Er brachte eine Zelle, die mit etwa 0,01 molaren Lsgg. von $CoCl_2$, $FeCl_3$ und $CuSO_4$ beschickt war, in ein magnetisches Feld von etwa 20000 absoluten Einheiten, dessen Kraftlinien senkrecht zur Stromrichtung in der Zelle verliefen. Bei Einschaltung des Magnetfeldes beobachtete er Änderungen des Wid. von 0,23 bis 0,26 %, die unabhängig von der Richtung des Stromes und des Magnetfeldes waren. Beim $CuSO_4$ jedoch wechselt der Sinn der Wid-änderung mit der Stromrichtung, so daß man wohl keine tatsächliche Wid-änderung, sondern eine sekundäre Ursache annehmen muß.

---

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1010.
2) Phys. Rev. **28**. 382.

Digitized by Google

Zum Schluß sei eine unwesentliche „elektrionische Theorie“ von P. Blackman[1] hier nur der Vollständigkeit wegen erwähnt, die die von Arrhenius aufgefundene Beziehung zwischen Leitf. und Stärke der Säuren „beweisen“ möchte.

Leitfähigkeit wässeriger Lösungen. — Seit längerer Zeit ist A. Heydweiller mit seinen Schülern mit der Unters. physik. Eigenschaften von Lsgg. beschäftigt, um über den zweifellos vorhandenen, aber meist noch unvollkommen bekannten Zusammenhang zwischen den versch. Eigenschaften Aufschluß zu erhalten. Ein Hauptziel dieser Arbeiten, soweit sie sich auf Elektrolytlsgg. beziehen, ist, den Anteil, den die Ionen an den versch. Eigenschaften haben, zu trennen von dem der nichtdiss. Moleküle. Hierdurch unterscheiden sich die Bemühungen Heydweillers wesentlich von den in mancher Beziehung verwandten J. Traubes, der die elektrolytische Diss-theorie verwirft. In einer ersten Veröffentlichung[2] untersucht Heydweillers nun den Zusammenhang zwischen der Dichte und dem elektrischen Leitv. von wäss. Salzlsgg.

Bezeichnet m die Konz. der Lsgg. in g-Äqu. pro Liter für Elektrolyte, in g-Mol. für Nichtelektrolyte, α den elektrolytischen Diss-grad, gemessen durch das Verhältnis der Äqu-leitv. in der gegebenen und in unendlich kleiner Konz., $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$, und ist $\Delta_c = 100\,\frac{c - c_0}{m \cdot c_0}$ gleich der proz. Änderung pro g-Äqu. oder g-Mol. irgend einer Eigenschaftskonst. c der Lsg. gegen die entsprechende c_0 des reinen Lsg-mittels bei derselben Temp., so ist, wie Grüneisen für den Fall der Reibungskonstt.[3] ausführlich gezeigt hat,

$$\Delta_c = A_c \cdot \alpha + B_c(1 - \alpha) + C_c \cdot m,$$

wo A_c den Einfluß eines ionisierten g-Äqu., B_c den Einfluß eines nichtionisierten g-Äqu. in Proz. auf die Konst. c des Lsg-mittels bei unendlicher Verd. ($m = 0$) bedeutet, während C_c sich auf die Änderung von c durch den wechselseitigen Einfluß der gelösten Moleküle, der ionisierten und der nichtionisierten, in der Konz. $m = 1$ bezieht. Für Lsgg. von Nichtelektrolyten erhält man die entsprechende Beziehung, indem man $\alpha = 0$ setzt. Für Eigenschaften, die von der Wechselwirkung der gelösten Stoffe unabhängig sind, wird $C_c = 0$, und dies trifft, wie die Leitff- und Dichtemessungen lehren, bei diesen beiden Eigenschaften meistens zu. Demnach

1) J. Physic. Chem. **13**. 609.

2) Ann. Phys. [4] **30**. 873; Ber. Deutsch. Physik. Ges. **7**. 37.

3) Abh. Phys.-Techn. Reichsanstalt **4**. 251 (1905); Verh. Deutsch. Physik. Ges. **11**. 37.

Digitized by Google

wird die Beziehung zwischen Diss-grad und Dichte durch die Gleichung $\Delta_s = \cdot B_s + (A_s - B_s)\alpha$ wiedergegeben. An einem umfangreichen Zahlenmaterial wird diese Formel nun geprüft. Die aus den Messungen sich ergebenden Werte für A_s und B_s sind in folgender Tabelle enthalten, die sich auf 18° bezieht.

Elektrolyt	Λ_0	A_s	B_s
LiBr	100,4	6,36	5,84
NaBr	110,5	8,08	7,25
KBr	131,6	8,85	6,65
LiJ	99,9	10,01	9,53
NaJ	110,0	11,52	10,45
KJ	131,1	12,40	10,56
$^1/_2$ $CaBr_2$	118	8,73	7,56
$^1/_2$ $SrBr_2$	118	10,95	9,85
$^1/_2$ $BaBr_2$	122	13,14	11,80
$^1/_2$ CaJ_2	117,5	12,35	11,55
$^1/_2$ SrJ_2	117,5	14,76	13,64
$^1/_2$ BaJ_2	121,5	16,86	15,56
NH_4Br	131,0	5,73	4,45
$^1/_2$ $MgBr_2$	112	7,95	7,05
NH_4J	130,5	9,22	8,38
$^1/_2$ MgJ_2	111,5	11,61	11,00
$^1/_2$ $CuCl_2$	111,5	7,00	5,86
RbCl	133	9,52	6,20
CsCl	133,5	13,60	10,36
$LiNO_3$	95,1	4,15	3,71
$^1/_2$ $Mg(NO_3)_2$	106,7	5,82	4,95
$^1/_2$ $Ba(NO_3)_2$	116,7	10,76	10,36
CH_3COOK	99,6	5,19	4,14
$KClO_3$	119,7	7,94	6,73
KJO_3	98,5	18,20	17,28
KF	111,3	5,24	3,99
KCNS	121,3	5,04	3,70
$^1/_2$ K_2CrO_4	136,7	8,69	5,83

Auf Grund dieses Versuchsmaterials darf man also annehmen, daß bei der großen Mehrzahl der bisher untersuchten starken Elektrolyte in wäss. Lsg. eine lineare Beziehung zwischen dem relativen äqu. Dichtezuwachs der Lsg. gegen Wasser von gleicher Temp. und dem äqu. elektrischen Leitv., oder dem durch das Verhältnis der Äqu-leitv. Λ/Λ_0 ausgedrückten Diss-grade α besteht. Diese Beziehung gestattet den Einfluß der nichtdiss. Moleküle auf die Dichte der Lsg. zu trennen von dem der Ionen. Für die ersteren ergibt sich der Dichtezuwachs mit weit größerer Annäherung als für die

Digitized by Google

gesamte Salzmenge nach der Regel der Addition der spez. Volumina. Die Abweichungen von dieser Regel weisen darauf hin, daß einerseits Vol-vergrößerungen der Moleküle beim Auflösen durch Auflockern eintreten, besonders bei den Kalium- und Ammoniumsalzen, anderseits Kontraktionen namentlich bei den als Hydraten kristallisierenden Salzen, die es wahrscheinlich machen, daß die Salzmoleküle auch in Lsgg. Hydratwasser binden. Die Ionisation ist immer mit einem Dichtezuwachs verbunden, der aller Wahrscheinlichkeit nach auf einer Kontraktion des Wassers beruht und mit der Summe der Ionenbeww., also dem Äqu-leitv. bei unendlicher Verd., der Elektrolyten im allgemeinen stark beschleunigt wächst. Der Dichtezuwachs der Lsg. durch die Ionen zeigt die allgemeine Additivität der Ioneneigenschaften; es lassen sich aus den Beobachtungen Moduln ableiten, die den Dichtezuwachs für jedes einzelne Ion angeben. Ausnahmen von der oben gegebenen linearen Beziehung finden sich bei den Elektrolyten, die zur Autokomplexbildung neigen und eine große Wasseraffinität besitzen, so daß sie im festen Zustande eine Anzahl versch. Hydrate bilden. Vielleicht sind diese Ausnahmen nur scheinbar, insofern bei diesen Elektrolyten wegen der mit der Konz. veränderlichen Bew. der wahre Diss-grad nicht mehr durch das Verhältnis Λ/Λ_0 dargestellt wird. Dann könnte die oben gegebene lineare Beziehung möglicherweise zu einer Kenntnis des wahren Dissgrades führen.

Die hier mitgeteilte Beziehung zwischen Dichte und Leitv. wäss. Lsgg. hat übrigens schon Magie[1] aufgefunden.

Zu dieser Unters. von Heydweiller bringt S. Tereschin[2] eine Bemerkung, in der er die Heydweillersche Beziehung zu interpretieren sucht.

Auf Veranlassung von Heydweiller hat A. Wörmann[3] die Temp-koefff. der elektrischen Leitf. einiger Säuren und Basen in wäss. Lsg. möglichst genau gemessen. Die Ergebnisse an Salz- und Salpetersäure, sowie an kohlensäurefreier Kali- und Natronlauge sind in folgender Tabelle enthalten, in der c und c' den ersten und zweiten Temp-koeff. des Leitv. in der bekannten Beziehung

$$\varkappa = \varkappa_0(1 + c \cdot t + c' t^2)$$

bezeichnen.

---

1) Phys. Rev. **25**. 171 (1907); vgl. auch Heydweiller, Ann. Phys. (4) **31**. 1063.

2) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **41**. 155; Verh. Deutsch. Physik. Ges. **11**. 211.

3) Ann. Phys. (4) **29**. 199, 623.

Digitized by Google

Natronlauge			Kalilauge		
normal	c	c'	normal	c	c'
$^1/_1$	0,02 626	0,0000 712	$^1/_1$	0,02 595	0,0000 346
$^1/_2$	0,02 641	0,0000 464	$^1/_2$	0,02 602	0,0000 418
$^3/_8$	0,02 680	0,0000 443	$^3/_8$	0,02 613	0,0000 383
$^1/_4$	0,02 677	0,0000 459	$^1/_4$	0,02 649	0,0000 314
$^1/_{10}$	0,02 686	0,0000 425	$^1/_{10}$	0,02 676	0,0000 403
	Salzsäure			Salpetersäure	
$^1/_1$	0,02 330	—0,0000 241	$^1/_1$	0,02 205	—0,0000 252
$^1/_2$	0,02 369	0,0000 276	$^1/_2$	0,02 259	0,0000 236
$^1/_4$	0,02 379	0,0000 234	$^1/_4$	0,02 330	0,0000 300
$^3/_8$	0,02 393	0,0000 318			
$^1/_{10}$	0,02 400	0,0000 234			

Eine tabellarische Zusammenstellung von mol. Leitff. gibt Ph. Blackman.[1] Da er diese Zahlen aber nach zweifelhaften Gleichungen berechnet hat, erübrigt sich ein näheres Eingehen.

Auf Veranlassung von A. A. Noyes hat Y. Kato[2] die elektrische Leitf. und Diss. der Schwefelsäure in wäss. Lsg. bei höheren Tempp. gemessen. Die Apparatur war die schon früher von Noyes und seinen Schülern verwendete. Die Grenzwerte der Äqu-leitf. sind in folgender Tabelle enthalten.

Konz.	18°	100°	156°	218°
0,0	383	891	1176	1505
0,5	372,5	707,7	644,5	586
2,0	353,9	571,0	536	563
10,0	309	446	481	533
12,5	301,3	434,9	475	529

Die Leitff. der versch. Phosphorsäuren sind von mehreren Beobachtern untersucht worden. H. E. W. Phillips[3] hat sich eine Phosphorsäure durch vorsichtiges Zersetzen frisch destillierten Phosphortrichlorids durch Wasser und darauf folgende Oxydation dieser Lsg. mit Salpetersäure und längeres Erhitzen dargestellt. Es dürfte also wohl die Orthophosphorsäure H_3PO_4 vorliegen. Die spez. Leitf. bei 0° steigt von 1,4 proz. Lsgg. mit $k \cdot 10^4 = 140{,}0$ bis zu den 38,49 proz. mit 1459,2, dann langsamer bis zu den 43,26 proz. mit 1491,6, um

1) J. Physic. Chem. **13**. 144.
2) Mem. Coll. Eng. Kyoto **1**. 332; vgl. Jahrb. Elch. **15**. 323 (1908).
3) Proc. Chem. Soc. **24**. 239; J. Chem. Soc. **95**. 59.

Digitized by Google

dann bis zu den 48,9 proz. mit 1444,9 langsam und von da an bis zu den 100 proz. Lsgg. mit $k \cdot 10^4 = 140{,}6$ etwas schneller zu sinken.

E. B. R. Prideaux[1] hat mittels Leitf-messungen die Zus. der Lsgg. zu ergründen gesucht, die durch Auflösen von P_2O_5 in Wasser entstehen. Bei Zimmertemp. enthält die Lsg. die Phosphorsäure zu 25% als Ortho-, zu 75% als Metasäure, während Pyrosäure nicht vorhanden ist. Die Metasäure HPO_3 tritt außerdem in komplexen Molekeln auf.

Die elektrische Leitf. und die innere Reibung konz. Lsgg. von Orthophosphorsäure haben A. Smith und A. W. C. Menzies[2] untersucht. Bei 29,30° ist die Leitf. einer 98,8 proz. H_3PO_4-Lsg. gleich $610{,}2 \cdot 10^4 \cdot K$, wo K die Leitf. in reziproken Ohm bedeutet. Bei anderen Konzz. erhält man folgende Werte: 96,2% — 670,0; 95,3% — 690,2; 94,5% — 707,8; 93,6% — 732,4; 92,0% — 787,5; 91,2% 806,1; 90,5% — 833,4; 89,7% — 863,9. Im Gegensatz zu den entsprechenden Konz-kurven der Schwefelsäure weisen die Leitf- und Viskositäts-Konz-kurven der Orthophosphorsäure keine Knicke auf, auch nicht an den Stellen, deren Konz. einem Hydrate entspricht.

Die Ionisationsverhältnisse der Ortho- und Pyrophosphorsäure und ihrer Natrium- und Ammoniumsalze haben G. A. Abbott und W. C. Bray[3] untersucht. Nach sorgfältiger Darst. der erforderlichen Säuren und Salze werden die Leitff. der Natriumsalze und der freien Säuren bestimmt. Darauf bestimmen die Vff. die Hydrolyse der Ammoniumsalze durch Verteilungsversuche des Ammoniaks zwischen der Lsg. und Chloroform, und aus diesen Hydrolysedaten unter Annahme vollständiger elektrolytischer Diss. vorläufige Ionisationskonstt. Der Verteilungskoeff. des Ammoniaks bei 18° zwischen Wasser und Chloroform wurde zu 27,45 bestimmt. Nach diesen Versuchen ist $Na_2(NH_4)PO_4$ fast vollkommen hydrolysiert, $Na_3(NH_4)P_2O_7$ und $Na_2(NH_4)_2P_2O_7$ zu 10 bis 20%, $Na(NH_4)HPO_4$ und $Na_2(NH_4)HP_2O_7$ nur zu 2 bis 3%. Die mit Hilfe dieser Zahlen erhaltenen und etwas korrigierten Ionisationskonstt. sind in folgender Tabelle enthalten, die sich auf 18° bezieht.

Orthophosphorsäureion	H_3PO_4	$\rightleftarrows H_2PO_4'$	$+ H^{\cdot}$	$K = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$
„	H_2PO_4'	$\rightleftarrows HPO_4''$	$+ H^{\cdot}$	$1{,}95 \cdot 10^{-7}$
„	HPO_4''	$\rightleftarrows PO_4'''$	$+ H^{\cdot}$	$3{,}6 \cdot 10^{-13}$

1) Chem. N. **99**. 161.
2) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1191.
3) Ib. **31**. 729.

Digitized by Google

Pyrophosphorsäureion	$H_4P_2O_7$	$\rightleftarrows H_3P_2O_7' + H^{\cdot}$		$1{,}4 \cdot 10^{-1}$
„	$H_3P_2O_7'$	$\rightleftarrows H_2P_2O_7'' + H^{\cdot}$		$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
„	$H_2P_2O_7''$	$\rightleftarrows HP_2O_7''' + H^{\cdot}$		$2{,}9 \cdot 10^{-7}$
„	HP_2O_7'''	$\rightleftarrows P_2O_7'''' + H^{\cdot}$		$3{,}6 \cdot 10^{-9}$
Chlorwasserstoffsäureion	HCl	$\rightleftarrows Cl' + H^{\cdot}$		$6 \cdot 10^{-1}$
Schwefelsäureion	HSO_4'	$\rightleftarrows SO_4'' + H^{\cdot}$		$1{,}9 \cdot 10^{-2}$
Essigsäureion	CH_3COOH	$\rightleftarrows CH_3COO' + H^{\cdot}$		$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Kohlensäureion	H_2CO_3	$\rightleftarrows HCO_3' + H^{\cdot}$		$3{,}0 \cdot 10^{-7}$
Hydrokarbonation	HCO_3'	$\rightleftarrows CO_3'' + H^{\cdot}$		$6{,}0 \cdot 10^{-11}$
Hydrosulfidion	H_2S	$\rightleftarrows HS' + H^{\cdot}$		$9{,}1 \cdot 10^{-8}$
„	HS'	$\rightleftarrows S'' + H^{\cdot}$		$1{,}2 \cdot 10^{-15}$
Borsäureion	H_3BO_3	$\rightleftarrows H_2BO_3' + H^{\cdot}$		$1{,}7 \cdot 10^{-9}$

Die Korrektionen wurden auf Grund der Noyesschen Formel $K = \frac{(C\alpha)^n}{C(1-\alpha)}$ angebracht, wo n die bereits oben erwähnte Konst. ist, deren Wert zwischen 1,40 und 1,55 liegt. Aus der Tabelle geht hervor, daß die Orthophosphorsäure mit dem ersten H-Ion als starke Säure auftritt, während die darauffolgenden Phosphationen sich nur in geringem Maße als Säuren zu betätigen vermögen. Dasselbe gilt für die Pyrosäure. Mit der Größe der Diss-konstt. der Phosphorsäuren steht ihr Verhalten gegen Indikatoren im Einklang. Bei der Orthosäure läßt sich das erste H-Ion mit Methylorange titrieren, die beiden ersten mit Phenolphtalein und alle drei nach Salm mit Trinitrobenzol.

Auf eine sich hier anschließende Unters. von G. A. Abott[1] über die Bestimmung des Grades der Hydratation der Pyrophosphorsäure in wäss. Lsg. mittels Leitf-messung sei hier nur verwiesen.

Die Leitf. der Diäthylphosphorsäure $H(C_2H_5)_2PO_4$ und der Tetrafluordiäthylphosphorsäure $H(C_2H_3F_2)_2PO_4$ hat Th. van Hove[2] gemessen. Er erhielt für die erste Säure den Wert $\mu_x = 379$ und $K = 10{,}03$, für die letztere $\mu_\infty = 382$ und $K = 62{,}2$ bei 25°.

E. G. Hill und A. P. Sirkar[3] haben die Leitf. und Dichte von Fluorwasserstofflsg. untersucht.

Für die äqu. Leitf. des reinen SbF_3 in reinstem Leitf-wasser finden A. Rosenheim und H. Grünbaum[4] folgende Werte, wenn v die Verd. bezeichnet:

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 763.
2) Bull. acad. Belg. **1909**. 282.
3) Proc. R. Soc. **63**. A, 130.
4) Z. anorg. Chem. **61**. 194.

Digitized by Google

v	λ_{0°	λ_{25°	v	λ_{0°	λ_{25°
8	20,3	25,8	128	58,6	74,1
16	25,0	33,2	256	82,8	105,4
32	32,0	43,1	512	115,8	146,2
64	42,5	52,7	1024	156,6	—

Trotzdem die Lsgg. klar sind, sind sie doch, wie ein Vergleich dieser Leitff. mit denen der Flußsäure zeigt, stark hydrolysiert. Um festzustellen, welche Alkalisalze mit SbF_3 auch in verd. Lsgg. Komplexe bilden, wurden die Leitff. der Einzellsgg. und der Gemische bei 0° gemessen und miteinander verglichen. Aus diesem Vergleich ergibt sich, daß in verd. Lsgg. keine Doppelsalze des SbF_3 mit Alkalisalzen beständig sind. Nur Oxalate, Tartrate und vielleicht auch Laktate machen eine Ausnahme. Die Vff. ziehen daraus den Schluß, daß für die Beizenfärberei nur diese Lsgg. Vorzüge vor den Lsgg. des reinen SbF_3 besitzen.

Niels Bjerrum hat seine Unterss.[1] über die komplexen Chromsalze fortgesetzt und die Umwandlungen des Recouraschen Salzes $[CrCl aq_5]SO_4 \cdot H_2O$ und des Werner-Huberschen Salzes

$$[CrCl_2\, aq_4][Cr\, aq_6][SO_4] \cdot 2\, H_2O$$

durch Bestimmung der Leitff. ihrer Lsgg. untersucht.[2] Die Leitff. der Lsgg. beider Salze sind von der Zeit abhängig und gehen durch ein Leitf-maximum hindurch. Die anfängliche Steigerung findet ihre Erklärung durch schnelle Abspaltung des Chlors als Chlorion, während die spätere langsame Abnahme durch die Komplexbindung des Schwefelsäureions erklärt werden kann. Die Leitf. des Recouraschen Salzes in einer 0,01 mol. Lsg. bei 25° ist 140,0, die des zweiten Salzes in 0,0098 mol. Lsg. 125. Diese Werte stehen mit den oben gegebenen Formeln völlig im Einklang, so daß deren Konstitution als festgestellt zu betrachten ist. Auch Betrachtungen über die Umwandlungsgschww. in den Lsgg. auf Grund der Leitf-messungen und Unterss. der Extinktionskoefff. der Lsgg. machen die oben gegebenen Konstitutionsformeln wahrscheinlich.

R. C. Wells[3] hat die Leitf. von Ferrisulfatlsgg. bei versch. Tempp. gemessen, um dadurch einen Einblick in den Zustand dieser teilweise hydrolysierten Lsgg. zu erhalten.

Um festzustellen, ob Doppelsalze auch im gelösten Zustande existieren, stellt R. Kremann[4] Leitf-messungen an Lsgg. von Doppel-

1) Jahrb. Elch. **14**. 150 (1907).
2) Z. anorg. Chem. **63**. 140; vgl. auch Berl. Ber. **39**. 1597 (1906).
3) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1027.
4) Jahrb. K. K. Geolog. Reichsanstalt **58**. 71.

Digitized by Google

salzen versch. Konz. an, und zwar am Carnallit und Schönit. Aus den Messungen geht hervor, daß Carnallit in Lsgg. von mehr als 0,9 Norm. als solcher existiert, Schönit in Lsgg. von mehr als 0,5 Norm.

F. Gudzent[1] hat die Leitf. der slsl. Harnsäure in Wasser bestimmt. In 1 l lösen sich bei 37° 0,0649 g Harnsäure. Die spez. Leitf. bei 37° ist 0,000013, die mol. Leitf. 33,92, der Diss-grad $\alpha = 0{,}075$ und die Diss-konst. $K = 0{,}00000233$. Die Lsg-wärme beträgt — 8954 cal. pro Mol.

Um die Diss-konstt. der Dioxyphenole kennen zu lernen, haben H. Euler und J. Bolin[2] durch Leitf-messungen die Hydrolyse ihrer Ammoniumsalze gemessen. Wenn K_s die gesuchte Diss-konst., γ der Diss-grad des Ammoniumsalzes und x der Grad der Hydrolyse ist, wo $\Lambda_v = \Lambda_\infty \gamma(1-x)$ ist, so berechnet sich K_s aus der Gleichung $\left(\frac{1-x}{x}\gamma\right)^2 \frac{K_s \cdot K_B}{K_w}$, wo K_B und K_w die bekannten Diss-konstt. des Ammoniaks und des Wassers sind. Es ergab sich die Diss-konst. K_s, bei 18° gemessen, des Brenzkatechins zu $3{,}3 \cdot 10^{-10}$, des Resorzins zu $3{,}6 \cdot 10^{-10}$ und des Hydrochinons zu $1{,}1 \cdot 10^{-10}$. Bei 0° ist K_s für Hydrochinon gleich $0{,}57 \cdot 10^{-10}$.

Bei der Salzbildung des Hydrochinons und Brenzkatechins tritt eine intensive Färbung auf, welche auf Umlagerung des Moleküls in eine chinoide Form schließen läßt. Auch Chinon kann als schwache Säure fungieren ($K_s > 10^{-13}$). Die Alkalisalze zerfallen in Hydrochinon und ein saures, höher polymerisiertes Oxydationsprodukt. Hierin zeigt sich somit eine Analogie mit den aromatischen Aldehyden. Im Gegensatz zu den bei den Karbonsäuren gefundenen Regelmäßigkeiten ist Resorzin stärker diss. als Brenzkatechin, und es scheint sich zu bestätigen, daß p-Nitrophenol ein wenig stärker ist als o-Nitrophenol.

R. Wegscheider und P. Lux[3] haben die Leitff. der β-Naphtalin- und p-Toluolsulfosäure und ihrer K-Salze in wäss. Lsg. bei 25° gemessen. Zur Darst. der Leitf-messungen an der β-Naphtalinsulfosäure erwies sich die Formel $\mu = A - B \cdot v^{-1/2} - C \cdot v^{-1}$ als ungefähr geeignet, für Lsgg. von $v = 80$ an aufwärts auch die Kohlrausch-Maltbysche Formel $(\mu_\infty - \mu) : \mu_p = e \cdot v^{1/2}$, wobei allerdings p, abweichend von den anorg. Salzen, neg. wird. Für verd. Lsgg. bei 0,003 n liefert die Interpolationsformel $(\mu_x - \mu)^p \cdot \lg V = C$ gute Werte.

---

1) Z. physiol. Chem. **60**. 25.
2) Z. physik. Chem. **66**. 72.
3) W. Mon. **30**. 411.

Digitized by Google

Die beiden Sulfosäuren verhalten sich in bezug auf die Grenzwerte von μ wie die übrigen org. Säuren.

Aus Leitf-messungen, die L. Vignon[1] an Färbebädern von Orange II, Roccelin und Fuchsin vornahm, geht hervor, daß diese Farbstoffe stark ionisiert sind.

Nachdem G. Bruni mit Hilfe der Leitf-neutralisationskurven versch. Säuren Aufschlüsse über ihre Basizität erhalten hat[2], versucht er jetzt[3] auch die Konstitution einiger übersaurer oder „ultrasaurer" Salze, wie Tetraoxalate, Tetramalonate, Tetrasuccinate, auf diesem Wege zu lösen. Indessen zeigten die erhaltenen Kurven keine charakteristischen Knicke, so daß diese Versuche neg. ausgefallen sind.

Die Diskussion zwischen A. Thiel und G. Bruni über das Leitf-minimum in der Titrationskurve mittelstarker und schwacher Säuren[4] wurde fortgesetzt, und zwar bringt Thiel[5] eine neue Ableitung der Minimumbedingungen.

Leitfähigkeit in nichtwässerigen Lösungen. — Über eine Unters. von H. C. Jones und E. G. Mahin über die Leitf. und innere Reibung verd. Lsgg. von $LiNO_3$ und CdJ_2 in binären und ternären Gemischen von Aceton mit Methylalkohol, Äthylalkohol und Wasser ist bereits im Abschnitt „Innere Reibung"[6] berichtet worden.

Die elektrische Leitf. des Lithiumchlorids, -bromids, -jodids, -nitrats, Natriumjodids, Ammoniumrhodanids und Natriumsalicylats in gemischten Lsg-mitteln hat S. Szerkow[7] gemessen. Als Lsg-mittel dienten Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, außerdem Gemische von Wasser mit 25, 50 und 75% Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton, von Methylalkohol mit Äthylalkohol und von Aceton mit Methyl- und Äthylalkohol in denselben Verhältnissen. Die Messungen wurden bei 25° nach der üblichen Methode von Kohlrausch ausgeführt, und zwar für acht versch. Konzz. zwischen $v = 10$ und 2000. Es ergab sich, daß in den Leitf-kurven der Wasser-Methylalkohollsgg. sämtlicher Salze ein Minimum auftritt, das zu dem Minimum der inneren Reibung dieser Gemische in enger Beziehung steht. Die Leitf. in den Wasser-Äthylalkoholgemischen ist stets kleiner, als sich aus der Mischungsregel ergibt. Auch hier besteht

1) Bull. soc. chim. [4] **5**. 495.
2) Jahrb. Elch. **15**. 334 (1908).
3) Z. physik. Chem **69**. 69.
4) Jahrb. Elch. **15**. 333 (1908).
5) Z. f. Elektroch. **15**. 1.
6) Jahrb. Elch. **16**. 100 (1909).
7) J. Russ. Phys. Chem. Ges. **40**. 399.

Digitized by Google

eine Beziehung zu der inneren Reibung des Lsg-mittels. In den Gemischen von CH_3OH und C_2H_5OH sind die Leitf-kurven der Salze fast geradlinig. Dies Verhalten stimmt auch mit dem additiven Verhalten der inneren Reibung der Lsg-mittelgemische überein. Für diese drei Reihen von Lsg-mittelgemischen scheint demnach der von Jones beobachtete enge Zusammenhang zwischen Leitf. und innerer Reibung vorhanden zu sein. Anders ist es aber in den Gemischen von Aceton mit Wasser, Methyl- und Äthylalkohol. Hier konnte jener Parallelismus nicht beobachtet werden. Vielmehr weisen fast alle Elektrolyte in den Gemischen von 75% Aceton mit 25% des andern Lsg-mittels ein Leitf-maximum auf. Während die Leitfkurven des LiJ und NaJ bei diesen Lsg-gemischen den Fluiditätskurven einigermaßen entsprechen, zeigen die Kurven des LiCl, $LiNO_3$ und Na-Salicylats ein ganz anderes Verhalten. LiBr und NH_4CNS nehmen eine Mittelstellung zwischen diesen beiden Typen ein.

Die Leitf-maxima lassen sich durch ein Anwachsen der Diss. nicht erklären. Vielmehr nimmt Szerkow die Bildung von Komplexen aus Ionen und einer Lsg-mittelkomponente an, die um so größer wird, je kleiner die Endleitf. des betreffenden Salzes ist. Diese Endleitff. in Acetonlsgg. können recht versch. sein. Es betrug μ_∞ für NaJ 184,8, LiJ 181,0, NH_4CNS 170,0, LiBr 144,2, $LiNO_3$ 96,4, Na-Salicylat 76,6 und für LiCl 63,0. Man muß daher annehmen, daß die Ionen der gelösten Salze, wahrscheinlich wohl vor allem das Anion, mit dem Aceton einen Komplex, ein Solvat bilden, das um so größer ist, je kleiner die Endleitf. ist. Diese Solvate werden in Gemischen des Acetons mit einem andern Bestandteile teilweise zerfallen, wodurch die Endleitf. wieder vergrößert wird. In Gemischen mit 25% des andern Lsg-mittels dürfte dieser Zerfall der Solvate so gut wie vollständig sein. Denn in diesen Gemischen werden die Endleitff. sämtlicher untersuchten Li-Salze fast gleich.

B. B. Turner[1] hat die Grenzleitf. und den Ionisationsgrad der Lsgg. von Kaliumjodid in reinem Alkohol unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln möglichst genau bestimmt. Es wurden Verdd. bis zu 450 000 Liter untersucht. Bei $v = 20\,000$ und 25° erreicht die mol. Leitf. des KJ ein Maximum von $48{,}5 \pm 0{,}5$ reziproken Ohm. Auch bei den anderen Tempp. tritt ein derartiges Maximum auf. Es wurden Messungen bei 0°, 15°, 20°, 25°, 50° und 65° ausgeführt, außerdem noch zwei Messungen bei 78° unter Druck. Hierbei zeigte sich, daß der Temp-koeff. der Leitf. mit steigender Temp.

1) Am. Chem. J. **40**. 558.

Digitized by Google

bei verd. Lsgg. stärker als bei konz. wächst. Bei konstanter Temp. nimmt der Temp-koeff. mit der Verd. zu. Der Diss-grad hingegen verringert sich mit steigenden Tempp. So ist z. B. eine 0,1 n. Lsg. bei 0° zu 49%, bei 25° zu 46% und beim Siedepunkte der Lsg. zu 35% diss. In reinem Alkohol ist der Temp-koeff. erheblich kleiner als in einem solchen, dessen Leitf. $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm beträgt. Er kann sogar neg. werden.

Turner hat dann noch Messungen an Lsgg. von LiCl und LiBr angestellt, die aber weniger genau sind.

Um die schon wiederholt erwähnte Beziehung zwischen Leitf. und innerer Reibung des Lsg-mittels weiter zu erforschen, hat H. C. Jones in Gemeinschaft mit M. R. Schmidt[1] Lsg-mittelgemische benutzt, die Glyzerin enthielten, das eine hohe DC und einen großen Assoziationsfaktor besitzt und dadurch dem Wasser als Lsg-mittel nahe steht. Untersucht wurden Lsgg. von LiBr, $CoCl_2$ und KJ in Glyzerin, Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und in Gemischen dieser Fll. Das wesentlichste Ergebnis ist, daß sich Glyzerin hier ganz ähnlich wie Wasser verhält. Während sich die physik. Eigenschaften der Methyl-Äthylalkoholmischungen und auch der Aceton-Alkoholgemische als additive Größen erweisen, trifft dies für wasser- oder glyzerinhaltige Gemische in bezug auf innere Reibung und Leitf. nicht mehr zu. Bemerkenswert ist, daß die Temp-koeff. der Fluidität und der Leitf. in reinem Glyzerin einander entsprechen. Sie betragen für die Leitf. 10 bis 11%, für die Fluidität 11,5% zwischen 25° und 35°. Das sind die größten Werte, die man in diesem Tempintervalle bisher beobachtet hat.

Von den sonstigen Ergebnissen dieser Unters. sei hervorgehoben, daß von sämtlichen untersuchten Stoffen nur das Kaliumjodid die innere Reibung von Glyzerin-Wassergemischen zu vermindern vermag. Aus den Leitf-messungen des Kobaltchlorids ergibt sich, daß dieses Salz auch in Äthylalkohol Autokomplexe zu bilden vermag. Dafür sprechen auch die Siedepunktsbestimmungen.

Flüssiges Schwefeldioxyd haben schon P. Walden und Centnerszwer als Lsg-mittel verwendet. Sie bestimmten die Eigenleitf. bei 0° zu $0{,}9 \cdot 10^{-7}$. P. Dutoit und E. Gyr[2] haben nun die elektrischen Leitff. sehr verd. Lsgg. in flüssigem SO_2 gemessen. Obwohl es ein gutes Lsg-mittel für Salze ist, besitzt es doch nur, im Vergleich zum Wasser, geringe diss. Kraft. Aus diesem Grunde haben die Vff. sich

1) Am. Chem. J. **42**. 37.
2) J. chim.-phys. **7**. 189.

Digitized by Google

auf sehr verd. Lsgg. beschränkt, indem sie bis zu $v = 64\,000$ herabgingen. Untersucht wurden Lsgg. von Tetramethylammoniumjodid, NH_4J, KJ, RbJ und die entsprechenden Bromide, und zwar, zur Vermeidung der störenden Feuchtigkeitsspuren, in einen ganz aus Glas angefertigten, verschlossenen App. bei $-15°$. Bei der oben angegebenen Verd. ist der Grenzwert der Leitf. zwar noch nicht völlig erreicht, läßt sich aber leicht extrapolieren.

Die Grenzleitff. sind folgende:

	$N(CH_3)_4$	NH_4	K	Rb
Br . . .	194	208	203	211
J . . .	199	208	207	215

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß das Kohlrauschsche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen auch hier im flüssigen Schwefeldioxyd genügend erfüllt ist. Das Ostwaldsche Verd-gesetz gilt für Lsgg. von $v = 8000$ an aufwärts befriedigend. Aus den Leitf-messungen ergibt sich ferner, daß der Diss-grad der acht Salze versch. groß ist, und zwar sind die Jodide in konz. Lsgg. stärker als die Bromide zerfallen; ebenso ist die Diss. der Tetramethylammoniumsalze stärker als die der Alkalisalze. Am schwächsten sind merkwürdigerweise die Rubidiumsalze diss.

In einer Unters. über flüssiges Chlor weisen F. M. G. Johnson und D. Mc Intosh[1] darauf hin, daß Auflösungen von Br_2, HCl, HBr, H_2O und von versch. anorg. Salzen in flüssigem Chlor den elektrischen Strom zu leiten vermögen. Org. Stoffe tun dies erst dann, wenn man außerdem noch etwas HCl hinzufügt, wodurch sich wahrscheinlich Doppelverb. wie z. B. $(C_2H_5)_2O \cdot HCl$ bilden. Ganz analog nehmen sie auch in den leitenden Lsgg. von Äther in Brom das Vorhandensein von etwas HBr an, das dann eine analoge Doppelverb. bildet.

E. C. Franklin[2] hat seine Unterss. über das elektrische Leitv. von Lsgg. in flüssigem Ammoniak fortgesetzt, nachdem er mit Methylamin[3] so bemerkenswerte Ergebnisse gehabt hatte. Nach einer kurzen Besprechung der früheren Arbeiten über Leitf. von Salzen in flüssigem SO_2, in flüssigem Jod, in flüssigen Halogenwasserstoffsäuren, in flüssigem Amylamin und in flüssigem NH_3 wird der App. beschrieben, in dem das Leitv. einer größeren Reihe von Salzen in flüssigem NH_3 gemessen wurde. Das umfangreiche Zahlenmaterial ist graphisch in Fig. 10 wiedergegeben, wo als Abszisse der Logarithmus der Verd. φ

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1138.
2) Z. physik. Chem. **69**. 272. 3) Jahrb. Elch. **14**. 259 (1907).

Digitized by Google

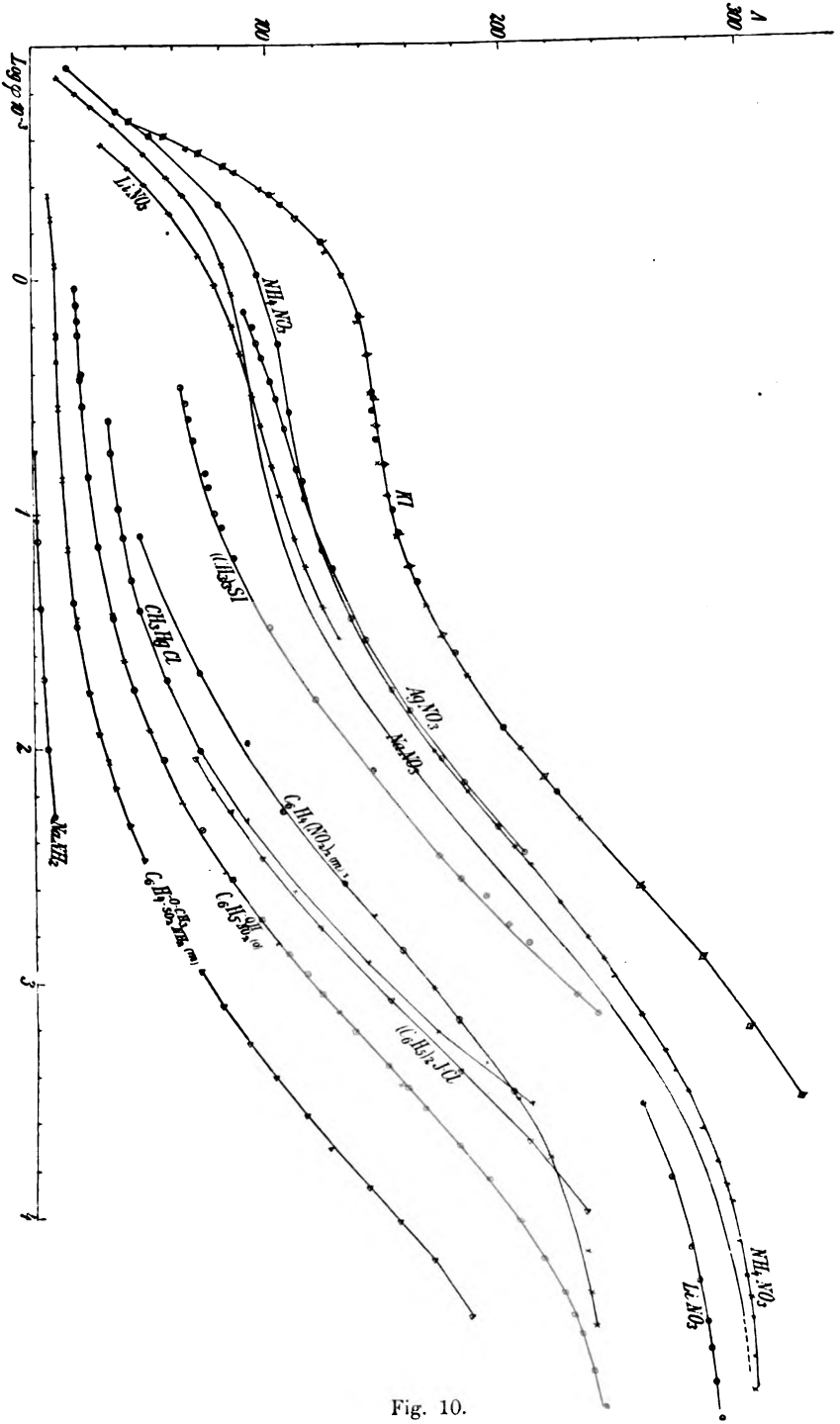


Fig. 10.

Digitized by Google

in Litern pro Mol, also $\lg \varphi \cdot 10^{-3}$ benutzt worden ist, als Ordinate die mol. Leitf. in reziproken Ohm.

Die geringe elektrische Leitf. flüssiger Isolatoren ist schon wiederholt untersucht worden und meistens auf Spuren von Verunreinigungen zurückgeführt worden. G. Jaffé[1] sucht nun den störenden Einfluß der Verunreinigungen planmäßig zu beseitigen und die Frage zu beantworten, ob einem flüssigen Isolator überhaupt eine Eigenleitf. zuzuschreiben ist und welchen Gesetzen sie folgt. Durch sorgfältige Reinigung von Hexan läßt sich ein Grenzwert der elektrischen Leitf. erreichen, der sich für versch. Proben als konstant erwies. Heptan und Petroläther ergaben sehr nahe denselben Grenzwert wie Hexan. Die Leitf. des Hexans in einem Messingzylinder von 3,8 cm innerem Durchmesser ist 12,6 mal so groß wie die von Luft unter gleichen Umständen. Sie entspricht einer Produktion von 216 Ionen pro ccm und Sekunde. Hexan verhält sich seiner Leitf. nach wie ein dichtes Gas, d. h.: a) zwei Drittel der Leitf. sind durch äußere radioaktive Strahlung bedingt; b) der Strom ist für hinreichend hohe Potentialwerte (oberhalb 200 Volt/cm) unabhängig vom Potential; c) die Leitf. ist unabhängig von der Temp.; d) die Leitf. ist eine Funktion des Wandmaterials.

Die Leitf. des Hexans erwies sich als abhängig von der Stromrichtung; dieser Umstand wurde auf die Mitwirkung weicher β-Strahlen zurückgeführt. Die Anomalien der „Aufladung“ sind bei reinem Hexan auf ein Minimum reduziert. Die Absorption der äußeren Strahlung durch Blei wurde gemessen und ihr Absorptionskoeff. übereinstimmend mit dem für harte γ-Strahlen zu 0,458 cm^{-1} gefunden.

In mehrfacher Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit ist eine Unters. von J. Schröder[2] über das Verhalten des Äthyläthers beim Durchgang eines elektrischen Stromes. Aus den älteren Arbeiten geht hervor, daß die schlechtleitenden Fll. im allgemeinen dem Ohmschen Gesetze nicht folgen; in manchen Fällen steigt die Stromstärke rascher als die Spannung, in anderen wieder langsamer. Das Leitv. ändert sich mit der Zeit, und zwar unmittelbar nach der Destillation der Fl. auch ohne daß Strom hindurchgeht. Das Leitv. ändert sich beim Durchgange eines Stromes, und zwar nimmt es im allgemeinen ab. Es kommt jedoch auch vor, daß es zunimmt. Nach sehr langem Stromdurchgange zeigt sich häufig das Ohmsche Gesetz erfüllt Zweifellos ist das beobachtete Leitv. und

1) Ann. Phys. [4] **28**. 326.
2) Ib [4] **29**. 125.

Digitized by Google

sein anomales Verhalten auf geringfügige Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen und auch das Ergebnis der vorliegenden Unters. spricht dafür. Es konnte ein sehr weitgehender Einfluß der Beschaffenheit der Elektroden auf die Leitf. des Äthyläthers nachgewiesen werden, wenigstens wenn dieselben, wie es hier der Fall war, einen Abstand von nur wenigen Millimeter hatten. Wenn die Platinelektroden stark mit Gasen beladen sind, so wächst die Stromstärke stets schneller, als nach dem Ohmschen Gesetz zu erwarten wäre. Hohe Spannungen bewirken wahrscheinlich ein Herausgehen von ionenbildenden Stoffen aus den Elektroden. Der Temp-koeff. ist in diesen Falle stets neg. Bei gut ausgeglühten Elektroden beobachtete man im Äthyläther eine regelmäßige Sättigungsstromkurve. Bei längerem Durchgange des Stromes in einer Richtung sinkt die ganze Stromkurve allmählich immer tiefer und scheint sich schließlich einer niedrigsten Kurve asymptotisch zu nähern. Bei ausgeglühten Elektroden ist der Temp-koeff. pos. Ein Teil der stromführenden Ionen wird durch die zwischen Elektroden und Fl. wirkenden Kontaktkräfte geliefert, die im stromlosen Zustande zu der Herst. elektrischer Doppelschichten führen würden.

Leitfähigkeit in Schmelzen. — Über den Zustand eines Salzes, das in der Schmelze eines anderen Salzes aufgelöst ist, ist bisher nur wenig Sicheres bekannt. H. W. Foote und N. A. Martin[1] versuchen daher mit Hilfe der Leitf. einen Einblick in derartige Systeme zu bekommen. Als Lsg-mittel benutzen sie geschmolzenes Merkurichlorid, das nach mehrmaliger Umkristallisation bei 282° eine spez. Leitf. von nur $5{,}8 \cdot 10^{-5}$ besitzt. Durch Zusatz geringer Mengen Alkalichlorid wird sie aber beträchtlich erhöht. Die starke Leitf. ist etwas überraschend, da nach früheren Versuchen von Foote und Levy[2] die in geschmolzenen Salzen gelösten Salze nach den Ergebnissen der Gefrierpunktsbestimmungsmethode normales Mol-gewicht besitzen, also nicht diss. sind. Diesen Widerspruch suchen die Vff. durch die Annahme zu erklären, daß zwei Moleküle des gelösten Salzes mit einem Molekül des geschmolzenen Salzes zu einem Komplex zusammentreten, der dann diss.:

$$2\,MeCl + HgCl_2 = Me_2HgCl_4 = Me^{\cdot} + MeHgCl_4'.$$

Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht, daß sich die Chloride zweiwertiger Metalle in geschmolzenem $HgCl_2$ so gut wie gar nicht

1) Am. Chem. J. **41**. 451.
2) Ib. **37**. 449.

Digitized by Google

aufzulösen vermögen; nur $CuCl_2$ löst sich etwas, vermag aber die geringe Leitf. des geschmolzenen $HgCl_2$ nur unmerklich zu erhöhen.

Die von Foote und Martin ausgeführten Leitf-messungen erstrecken sich auf in geschmolzenem Sublimat gelöstes CsCl, KCl, NH_4Cl, NaCl und CuCl in Verdd. von 2 bis 30 Litern. Die Ergebnisse sind in folgender Fig. 11 graphisch wiedergegeben. Die Kurven zeigen ein Abnehmen der Leitf. mit steigender Verd., eine Erscheinung, die sich unschwer mit der oben angenommenen Komplexbildung vereinigen läßt.

Wie R. Lorenz gefunden hat, vermögen sich gewisse Metalle in ihren geschmolzenen Halogensalzen aufzulösen. A. H. W. Aten[1]

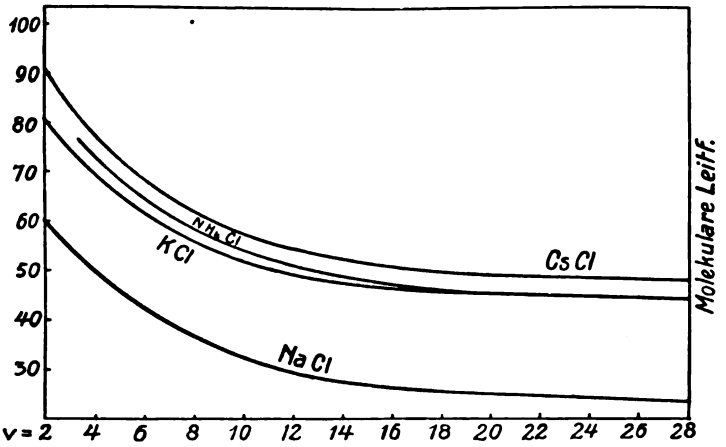


Fig. 11.

hat sich mit dem interessanten Problem beschäftigt, wie groß wohl die elektrische Leitf. derartiger Gemische ist und von welchen Faktoren sie abhängt. Als Mischungen wandte er Lsgg. von $BiCl_3$ in Bi und von Bi in $BiCl_3$ an, deren Leitf. nach der Wechselstrommethode bestimmt wurde. Die spez. Leitf. des reinen $BiCl_3$ steigt von 0,406 reziproken Ohm bei 250° bis auf 0,554 bei 350° und wird durch aufgelöstes Bi bei niederen Tempp. erniedrigt. Bei höheren Tempp. aber nimmt es mit steigendem Bi-gehalte zuerst zu, um dann aber auch zu fallen. Bei Zusatz von 30 bis 40% Bi tritt Entmischung ein[2], wodurch sich für die Leitf. eigentümliche Verhältnisse ergeben.

Geht man von geschmolzenem Bi aus, dessen Leitf. bei 358° gleich $0{,}757 \cdot 10^4$ ist, so wird dessen Leitf. durch steigende Mengen

1) Z. physik. Chem. **66**. 641. 2) Z. f. Elektroch. **15**. 58 (1908).

Digitized by Google

aufgelösten $BiCl_3$, das vielleicht in Form von BiCl vorhanden ist, stark herabgedrückt.

Es wurde dann die innere Reibung η und die Dichte versch. $BiCl_3$-Bi-Mischungen gemessen und festgestellt, daß das Produkt aus innerer Reibung und Leitf. $\varkappa \cdot \eta$ nicht konstatiert, sondern mit steigender Temp. fällt.

Leitfähigkeit von festen Stoffen. — K. Bädeker hat seine Unters.[1] über das Leitv. von Kupferjodür in erweiterter Form erscheinen lassen. Es können also CuJ, AgJ und jedenfalls auch noch andere Stoffe durch Aufnahme einer kleinen Menge Jod zu Elektrizitätsleitern gemacht werden. Diese Wirkung, die beim Kupferjodür besonders groß ist, läßt sich in weitgehendem Maße durch Variation der Jodkonz. abstufen. Die entstandene Elektrizitätsleitung ist metallisch. Es wurde die Wirkung der Temp. auf sie festgestellt. Ferner wurde der Halleffekt in einigen Fällen gemessen. Er hat das entgegengesetzte Vorzeichen wie beim Bi. Die Einwirkung eines Magnetfeldes auf den spez. Wid. ist klein, jedenfalls unter 0,1% pro 1000 Gauss. Schließlich stellte Bädeker noch die Größe der thermoelektrischen Kraft des CuJ gegen Metalle fest und erkannte eine besondere Klasse thermoelektrischer Kräfte, nämlich zwischen CuJ-Schichten versch. Jodkonz.

Auf Grund dieser Unters. läßt sich der Arrhenius-Effekt[2], daß in den Halogensalzen des Silbers durch Belichtung eine Erhöhung der Leitf. eintritt, leicht erklären. Das Licht bewirkt photochem. eine Abspaltung von freiem Halogen, das sich dann in Halogensilber auflöst und deren Leitf. erhöht, wie es auch beim CuJ-J-System der Fall ist.

Die von Hinrichsen und Rasch[3] entw. Beziehung zwischen Temp. T und Leitf. $\frac{1}{W}$ für Stoffe mit elektrolytischer Leitf.: $\lg W = a + \frac{b}{T}$, ist von M. von Pirano und W. von Siemens[4] mit gutem Erfolge an einigen Isolatoren bei hohen Tempp. geprüft worden. Nach Diskussion einer Reihe von Fehlerquellen, welche bei Leitfmessungen an Isolatoren bei Tempp. bis etwa 1600° zu berücksichtigen sind, werden Leitf-messungen von Quarz, Porzellan und Marquardscher Masse mitgeteilt.

1) Jahrb. Elch. **15**. 344 (1908).
2) Ann. Phys. **29**. 566.
3) Jahrb. Elch. **15**. 315 (1908).
4) Z. f. Elektroch. **15**. 969.

Digitized by Google

Die elektrische Leitf. des Glases bleibt nach L. Dunoyer[1] bis 150° verschwindend klein. Beim Erwärmen bis auf diese Temp. findet eine kleine Leitf-abnahme statt, die wohl auf das Verschwinden von Feuchtigkeit zurückzuführen ist. Bei 150° isoliert Glas ebensogut wie Ebonit. Von 180° an nimmt aber die Leitf. des Glases sehr rasch zu, so daß die isolierende Wirkung für empfindliche App. hinfällig wird.

Über die Leitf. des Selens und ihre Beeinflussung durch Licht und andere Strahlen ist von den versch. Seiten rege gearbeitet worden, ohne daß ein wesentlicher Fortschritt auf diesem technisch so hoffnungsvollen Gebiete zu verzeichnen wäre. Es seien daher die hierher gehörenden Unterss. nur registriert.[2]

H. Pécheux[3] untersuchte den Einfluß der Verunreinigungen von Fe, C und Si auf den elektrischen Wid. und die thermo-elektrischen Kräfte des Aluminiums gegen Kupfer. Für die thermo-elektrischen Kräfte, Al/Cu, findet er bei den drei untersuchten Proben folgende Werte:

Nr.	Fe	Si	C	EMK $\frac{dE}{dt}$
1	0,07%	0,06	Spur	$(0{,}0058 \cdot t + 3{,}56)$ Millivolt
2	0,12 „	Spuren	kaum	$(0{,}0060 \cdot t + 3{,}60)$ „
3	0,25 „	0,12%	Spur	$(0{,}0078 \cdot t + 3{,}34)$ „

Die Wid. in Mikroohm in ihrer Temp-abhängigkeit waren:

Nr. 1 $w_t = 2{,}72\ (1 + 0{,}00\,42 \cdot t + 0{,}000\,004 \cdot t^2)$
„ 2 $w_t = 2{,}75\ (1 + 0{,}00\,40 \cdot t + 0{,}000\,004 \cdot t^2)$
„ 3 $w_t = 2{,}80\ (1 + 0{,}00\,46 \cdot t + 0{,}000\,004 \cdot t^2)$.

H. Pécheux hat auch die Thermoelektrizität und den spez. Wid. von versch. Kupfer-Aluminium-[4] und von Nickelproben[5] gemessen und entsprechende Formeln für ihre Temp-abhängigkeit aufgestellt.

Das System Cu-Al ist dann in noch weiterem Umfange von W. Broniewski[6] durchgearbeitet worden. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten:

---

1) C. r. **149**. 1120.

2) O. Chiarini, Atti Accad. R. Lincei [5] **18**. I, 246; A. Pocchettino, Nuovo Cimento [5] **16**. 381; Atti Accad. R. Lincei [5] **18**. II, 445; F. Bonola und G. Cavino, Nuovo Cimento [5] **17**. 95; A. H. Pfund, Physik. Z. **10**. 324; H. R. Kruyt, Z. anorg. Chem. **64**. 305; Jahrb. Elch. **16**. 32 (1909); A. Korn, Physik. Z. **10**. 793; L. Amaduzzi, Nuovo Cimento [5] **18**. II, 58; L. S. Mc. Dowell, Phys. Rev. **29**. 1.

3) C. r. **148**. 627.

4) Ib. **148**. 1041.

5) Rev. des sc. **20**. 777.

6) C. r. **149**. 853.

Digitized by Google

Vol. %	Leitf. bei 0°		Temp-koeff.		EMK		Thermoelektrische Kraft bei 0°	
	feucht	trocken	feucht	trocken	Max.	Min.	feucht	trocken
0	38,5	40,0	0.00410	0,00425	1,20	1,10	2.92	2,95
2,78	22,1	27,9	0,00206	0,00343	1,01	0,99	2,26	2,51
10,6	18,5	23,2	0,00190	0,00304	1,01	0,99	2,54	2,79
23,1	(11,9)	16,5	0,00212	0,00252	1,01	0,98	(2,48)	3,08
37,9	11,5	13,0	0,00201	0,00211	0.92	0,79	−0.51	−0,77
47,3	6,82	9,80	0,00091	0,00147	0,78	0,74	−0,42	−0,60
54,4	3,54	3,46	0,00062	0,00065	0,73	0,68	−8,37	−8,92
64,7	8,38	6,33	0,00020	0,00091	0,71	0.63	4,10	5,20
73,3	6,85	8,47	0,00071	0,00113	0,62	0.59	0.55	1,10
86,0	9,62	10,05	0,00055	0,00081	0,59	0,58	0,71	0,73
94,0	17,5	17,1	0.00086	0,00085	0,59	0,58	0.64	0,69
100,0	64,0	65.0	0,00425	0,00428	0,58	0.57	0	0

Stellt man diese Ergebnisse graphisch dar, so ergibt sich aus den Konz-kurven, daß vier chem. Verbb. zwischen Cu und Al auftreten können: Al_2Cu, AlCu, Al_2Cu_3 und $AlCu_3$. Die Verb. Al_2Cu_3 konnte bisher auf anderem Wege nicht nachgewiesen werden.

Auch N. Puschin und M. Maximenko[1] suchen die Leitf.-messungen zur Aufklärung der Konstitution von Legierungen anzuwenden und untersuchen die Silber-Zinklegierungen von diesem Standpunkte aus. Aus ihrem Versuchsmaterial über die Leitf., den Temp-koeff. der Leitf., über die thermoelektrische Kraft und ihren Temp-koeff. ziehen sie den Schluß, daß das Silber im festen Zink nur wenig lsl. ist, während sich Zn im festen Ag bis zu 30 Atomproz. zu lösen vermag. Es existieren die Verbb. Zn_6Ag, Zn_4Ag, Zn_3Ag_2 und ZnAg. In Übereinstimmung mit den Ansichten Guertlers und Kurnakows hat die Bildung einer festen Lsg. eine beträchtliche Erhöhung des elektrischen Wid. der Legierung zur Folge. Die Ansichten von Lord Rayleigh und von Liebenow, daß der elektrische Wid. der Legierungen durch die Entstehung eines entgegengesetzten Stromes, der durch den primären hervorgerufen wird, verursacht wird, scheinen mit den Ergebnissen dieser Unters. in guter Übereinstimmung zu sein.

N. Kurnakow und S. Zemzcuzny[2] haben die elektrische Leitf. und den Fließdruck der isomorphen Gemische des Bleies mit Indium und Thallium untersucht und gefunden, daß die Leitf-konz-kurve der Pb-Tl-Legierungen sich durch eine kontinuierliche Kurve mit

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 500.
2) Z. anorg. Chem. **64**. 149.

Digitized by Google

einem charakteristischen Minimum zwischen 50 und 60 Atomproz Pb ausdrücken läßt. Ein Diagramm von analoger Form ist auch der β-festen Lsg. von Tl in Pb eigentümlich. Eine Verb. Tl_2Pb konnte weder durch Leitf- noch durch Fließdruckmessungen nachgewiesen werden. Das Temp-maximum der Schmelzkurve der Pb-Tl-Legierungen entspricht keiner bestimmten Verb. Der Fließdruck einer Legierung stellt eine sehr charakteristische Größe der plastischen Stoffe dar und ist ein sehr empfindliches Reagenz auf Zustandsänderungen. Zwischen den Fließdrucken und den Brinellschen Härteangaben herrscht vollständiger Parallelismus, so daß sich die eine Größe mit Hilfe der anderen angenähert bestimmen läßt. Das Diagramm der Härte und der Fließdrucke erweist sich als die Umkehrung des Leitf-diagrammes. Die Maxima der ersten Kurven entsprechen den Minima der letzteren. Die Unters. der elektrischen Leitf. und der Härte der Pb-Tl-Legierungen deutet auf die Existenz einer neuen γ-festen Lsg. hin, die mittels der thermoanalytischen Methode sich nicht ermitteln ließ.

Zur Wid-berechnung mischkristallfreier Legierungen schlägt K. Lichtenecker[1] eine neue Formel vor. Er nimmt an, daß die Stromfäden und Äquipotentialflächen im Innern des inhomogenen Leiters nicht mit den Begrenzungsflächen der einzelnen Stücke zusammenfallen, sondern Schwankungen unterliegen.

A. H. Hiorns und S. Lamb[2] haben die Härte und elektrische Leitf. von Kupfer bestimmt, dem geringe Mengen Arsen und Antimon beigemischt waren.

Über die Abweichungen vom Gesetze von Wiedemann und Franz, demzufolge das Verhältnis zwischen Wärmeleitf. und elektrischer Leitf. bei gegebener Temp. für fast alle Metalle eine konst. Größe ist, bei festen metallischen Lsgg. berichtet R. Schenck[3]. Die Verminderung der Leitf., die in den Metallen durch Elektronen bewirkt wird, in den festen Lsgg. der Metalle ineinander ist nach den früheren Darlegungen Schencks nicht auf eine Verminderung der Elektronenzahl, sondern auf eine Erhöhung des Reibungswid. der Elektronen zurückzuführen. Das Verhältnis von Wärmeleitf. und elektrischer Leitf. läßt sich auf Grund der kinetischen Elektronentheorie nach Drude durch die Formel $\frac{\lambda}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 \cdot T$ ausdrücken, wo α den Temp-koeff. der kinetischen Energie, e die elektrische Energie

1) Physik. Z. **10**. 1005.
2) J. Chem. Soc. Ind. **28**. 451.
3) Z. f. Elektroch. **15**. 648; Jahrb. Elch. **14**. 272 (1907).

Digitized by Google

eines Teilchens und T die absolute Temp. bedeutet. Wenn die Träger der kinetischen Energie mit den Trägern der Ladung identisch sind, wie man es bei den reinen Metallen annimmt, so ist demnach $\frac{\lambda}{\varkappa}$ von der Natur des Metalles unabhängig: das Gesetz von Wiedemann und Franz ist theoretisch begründet. Wenn man nun mit van't Hoff annimmt, daß auch in den festen Lsgg. die gelösten Moleküle diffundieren, so folgt, daß in den Legierungen, welche feste Lsgg. sind, außer den Leitungselektronen als Träger der kinetischen Energie noch die gelösten Moleküle zu betrachten sind. Es sind hier also die kinetisch wirkenden Teilchen nicht mehr mit den geladenen identisch. Die Zahl der ersteren ist größer und damit muß der Wert des Verhältnisses $\frac{\lambda}{\varkappa}$ steigen, was auch tatsächlich beobachtet wird. Die Drudesche Gleichung muß also etwas modifiziert werden: $\frac{\lambda}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{i \cdot \alpha}{e}\right)^2 \cdot T$, wo i das Verhältnis der Summe von Elektronen und gelösten Molekülen zu den Elektronen ist: $i = \frac{N_e + N_\mu}{N_\mu}$. Man erhält durch Vereinigung dieser Gleichung mit der Drudeschen dann $i = \frac{N_e + N_\mu}{N_\mu} = \sqrt{\left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)_{\text{Lsg.}} : \left(\frac{\lambda}{\varkappa}\right)_{\text{Metall}}}$. Da nun N_μ sich ohne weiteres aus der Analyse ergibt, so hat man eine Methode zur Bestimmung von N_e, der Anzahl der Elektronen im Liter Metall. Schenck hat nun das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ für so verd. feste Lsgg., nämlich Ag-Tl, Ag-Sn, Cu-Ni, Cu-Sn, Cu-Zn, Hg-Cd, in versch. Konzz. bestimmen und daraus die Elektronenzahl berechnen lassen. Es ergaben sich so Werte, die mit den nach anderen Methoden gefundenen erträglich übereinstimmen.

Die Thermokräfte einiger Metalloxyde und -sulfide gegen reines Kupfer haben J. Weiß und J. Königsberger[1] gemessen. Sie betragen zwischen 20° und 80° pro Grad im Mittel (siehe Tabelle Seite 290).

Die Änderung der Thermokraft mit der Temp. wurde am Molybdänglanz gemessen und war pro Grad in Volt:

zwischen 68,7° und 57,0° = $7{,}60 \cdot 10^{-4}$
„ 57,0° „ 45,8° = $7{,}46 \cdot 10^{-4}$
„ 68,7° „ 45,8° = $7{,}52 \cdot 10^{-4}$.

Sie scheint also mit steigender Temp. zuzunehmen.

1) Physik. Z. **10**. 956.

Digitized by Google

		Fundort	Abhängigkeit vom Material
Silicium	$-4{,}4 \cdot 10^{-4}$	künstlich, rein	fast gar keine
Magnetkies // Achse . .	$-2{,}3 \cdot 10^{-3}$	Morrho Velho	sehr gering
Ilmenit // Achse . . .	$-1{,}27 \cdot 10^{-4}$	Ural	ziemlich stark
Pyrit	$+1{,}29 \cdot 10^{-4}$	Val Ginf	gering
Manganit // c-Achse .	$+1{,}9 \cdot 10^{-4}$	Ilefeld	?
Graphit	$+5{,}3 \cdot 10^{-6}$	Ceylon	sehr gering
Magnetit	$+5{,}5 \cdot 10^{-5}$	Moriah Mine	gering
Molybdänglanz $\perp$ Achse	$+7{,}27 \cdot 10^{-4}$	Okanogan County	an homogenen Kristallen keine
Eisenglanz	$+4{,}73 \cdot 10^{-4}$	Ouro Preto	gering

Wanderungsgeschwindigkeiten und Überführungszahlen. — W. Lash Miller[1] will die Methode der direkten Messung von Ionengschww. zur Bestimmung von Überführungszahlen benutzen. Wenn in einem Rohre vom Radius r zwei Elektrolytlsgg. AS und AZ mit gemeinsamem Ion so übereinander geschichtet sind, daß man die Bewegung der Grenzschicht beobachten kann, und wenn diese Grenzschicht beim Hindurchgange von 96540 Coul. einen Weg l zurücklegt, so ist nach Miller die Überführungszahl des Ions S $n_s = \pi \cdot l \cdot r^2 \cdot \delta$, wo δ die Konz. im Grammäquu. ist.

Während die Äqu-leitf. von Neutralsalzen bei großen Verdd. bekanntlich einen konst. Endwert erreicht, weisen starke Basen und Säuren ein Maximum auf. Dieses Zurückgehen der Leitf. bei sehr großen Verdd. kann man auf eine Verminderung der Diss. oder der Ionenbew. infolge einer Rk. zwischen gelöstem Stoff und Lsg-mittel oder zwischen gelöstem Stoff und Verunreinigungen des Lsg-mittels zurückführen. Whetham und Paine[2] hatten als Verunreinigung z. B. Ammoniumkarbonat angenommen. Indessen wird diese Erklärung von C. Chittock[3] bezweifelt. Chittock bestimmt in einem besonderen App. die Überführungszahlen sehr verd. Chlorwasserstofflsgg., deren Konzz. 0,001 bis 0,0001 n waren. Er findet, daß die mit der Verd. beobachteten Änderungen der Leitf. zu groß sind, um durch Änderungen der Bew. der H-Ionen erklärt werden zu können. Viel wahrscheinlicher ist es, daß aus der Luft etwas Ammoniak aufgenommen wurde, das auch bei größeren Verdd. nur wenig ionisiert ist, bei Ggw. von HCl aber stark diss. NH_4Cl bildet.

1) Z. physik. Chem. **69**. 436.
2) Jahrb. Elch. **15**. 347 (1908).
3) Cambridge Proc. **15**. 55.

Digitized by Google

Die Didymsalze liefern sowohl im festen Zustande (Didymglas) als auch in Lsgg. dieselben charakteristischen Absorptionsstreifen. Lenard[1] hat daraus geschlossen, daß die Didymionen in wäss. Lsg. nicht hydratisiert sind. Umgekehrt müssen die in Lsgg. ungefärbten Alkalisalze hydratisiert sein, weil sie im geschmolzenen Zustande ein charakteristisches Licht aussenden. A. Campetti[2] sucht nun die Ionenbew. der als nicht hydratisiert zu betrachtenden Didymionen zu bestimmen, in der Erwartung, daß derartige Ionen beweglicher sind als entsprechende, aber hydratisierte Ionen. Campetti bestimmte das Leitv. von Neodymchlorid und Neodymsulfat zwischen 0° und 30° und die Überführungszahl des $NdCl_3$. Das Äqu-leitv. des Chlorids bei unendlicher Verd. ergibt sich aus Leitf-messungen zwischen $v = 10$ und $v = 10000$ bei 0° zu 90,5, bei 18° zu 125,2 und bei 30° zu 158,5. Der Diss-grad ist von der Temp. nur wenig abhängig und steigt mit der Temp. ein klein wenig an. Setzt man die Bew. des Chlorions bei 18° gleich 65,4, so ist die des $^1/_3\,Nd'''$ gleich 59,8.

Die Überführungszahlen wurden in einer 0,1 und 0,05 n $NdCl_3$-Lsg. bestimmt und ergaben für Cl' den Mittelwert 0,55. Daraus ergeben sich die Ionenbeww. $Cl' = 68{,}9$ und $^1/_3\,Nd''' = 56{,}3$, in genügender Übereinstimmung mit dem sich aus dem Leitv. ergebenden Werte. Die Diss. des Neodymsulfates nimmt mit steigender Temp. ab.

Bemerkenswert ist nun, daß die Beww. der La-, Y-, Cl- und Gd-Ionen[3] größer sind als die des Nd-Ions, die wiederum größer ist als die des Ba- und Sr-Ions, obwohl man das Gegenteil erwarten sollte. Die Lenardsche Annahme wird daher durch die Versuche nicht gestützt, wenn man nicht annehmen will, daß nur ein kleiner Teil der Nd-Ionen frei und daher nach Lenard imstande ist, eigene Schwingungen zu liefern. Die mittlere Ionenbew., welche sich auf die freien und hydratisierten Ionen erstreckt, steht daher in keinem Zusammenhange mit der Lichtabsorption der Lsgg.

Aus einer Unters. von E. Biron und B. Afanasjew[4], die weiter unten besprochen werden wird, seien hier schon die Überführungszahlen von Cadmiumchlorid in Lsgg. höherer Konz. wiedergegeben. Es ist c die Anzahl Gramme $CdCl_2$ pro 1 g Wasser, U_A die Überführungszahl des Anions, U_K die des Kations, die aus den EMKK

1) Ann. Phys. (4) **17**. 197 (1905).

2) Atti R. Accad. Lincei [5] **18**. II, 53.

3) Vgl. J. Roux, Jahrb. Elch. **15**. 348 (1908).

4) J. Russ. Physik.-Chem. Ges. **41**. 1175; vgl. auch Jahrb. Elch. **15**. 394 (1908).

Digitized by Google

der Konz-ketten berechnet wurden. U_A' ist die nach Hittorf ermittelte Überführungszahl des Anions.

c	0,110	0,179	0,250	0,370	0,501	0,708	0,880	0,995
U_A	0,65	0,66	0,71	0,81	0,87	0,96	1,06	1,10
U_K	0,37	0,33	0,28	0,25	0,16	0	−0,03	−0,15
$U_A + U_K$	1,02	0,99	0,99	1,06	1,03	0,96	1,03	0,95
U_A'	0,62	0,67	0,71	0,80	0,89	1,02	1,14	1,22

Die Abweichungen der Summe der Beww. $U_A + U_K$ von 1 ist auf die erheblichen Versuchsfehler zurückzuführen. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der Werte U_A mit den nach Hittorf ermittelten U_A'-Werten. Daraus muß man den Schluß ziehen, daß in den vorliegenden konz. Lsgg. dieselben Diffusionsvorgänge wie in verd. Lsgg. stattfinden und daß man auch hier die Nernstsche Diffusionstheorie in ihrem ganzen Umfange anwenden darf.

Daß die Überführungszahlen der Ionen sich mit der Konz. etwas ändern, ist schon frühzeitig beobachtet worden. Eine eingehendere Unters. dieser Abhängigkeit bei den Ionen der Salzsäure rührt von E. H. Riesenfeld und B. Reinhold[1] her. Aus der Gesetzmäßigkeit, daß die Überführungszahl bei allen Elektrolyten mit schneller wanderndem Anion mit der Konz. ansteigt und bei allen Elektrolyten mit schneller wanderndem Kation sinkt, kann man folgern, daß diese Änderung auf einer Hydratation der Ionen beruht. Um einen einwandfreien App. für ihre Überführungsversuche konstruieren zu können, diskutieren die Vff. eingehend die Fehlerquellen der Hittorfschen Überführungsmethode. Auf Grund dieser Kritik wird gezeigt, daß, um die gleiche Genauigkeit zu erzielen, bei versch. konz. Lsgg. sich die Durchmesser des Überführungsapp. wie die dritten Wurzeln aus den Konzz. verhalten müssen, daß aber Stromstärke und Zeitdauer von der Konz. unabhängig sind. Der auf Grund dieser Überlegungen konstruierte Überführungsapp. lieferte für Salzsäure folgende Mittelwerte:

Normalität	Überführungszahl des Anions bei 18°
0,977	0,155
0,452	0,155
0,104	0,161.

Mit diesen Zahlen läßt sich im Verein mit den von anderen Beobachtern gefundenen Zahlen die Abhängigkeit der Überführungs-

1) Z. physik. Chem. 68. 440.

Digitized by Google

zahl von der Konz. durch folgende Kurve ausdrücken (Fig. 12). Wegen der ungenauen Bestimmbarkeit in sehr verd. Lsgg. läßt sich der Wert der Überführungszahl für unendlich verd. Lsgg. nur in die Grenzen 0,168 bis 0,172 einschließen. Aus den Ionenbeww. folgt in guter Übereinstimmung hiermit der Wert 0,172.

Dieselben Vff.[1] haben die Überführungszahlen auch aus den EMKK in Lsg-mitteln zu bestimmen versucht, die mit Wasser nur beschränkt mischbar sind. Das Nähere über die Methode und ihre theoretischen Grundlagen siehe im Kapitel EMK. Es wurde aus Ketten mit KCl und KBr als Elektrolyten und Phenol als mit Wasser nicht mischbarem Lsg-mittel die Überführungszahl des Anions

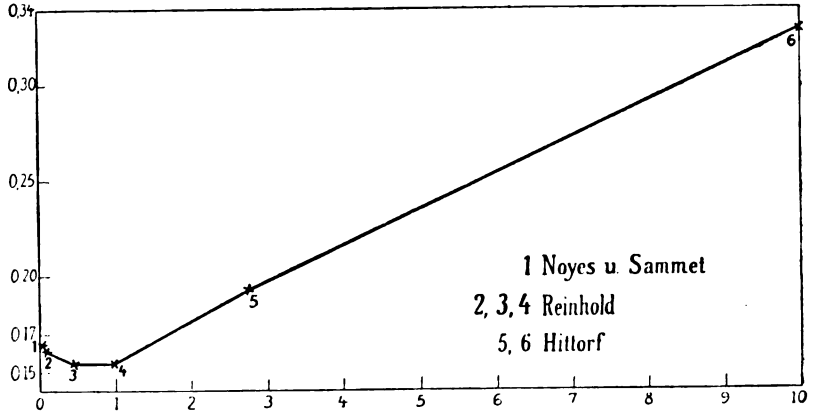


Fig. 12.

dieser Salze in Phenol zu 0,439 bestimmt. KCl in Phenol nach der Hittorfschen Methode ergab $n = 0{,}475$. Die relative Bew. des Anions in bezug auf die des Kations ist also bei KCl und KBr, und auch bei LiCl und KJ in Phenol geringer als in Wasser.

Die eigentümlichen Farbenänderungen, welche $CuCl_2$ und $CoCl_2$ in wäss. und in salzsauren Lsgg. mit der Änderung der Konz. erleiden, hat man auf versch. Ursachen zurückgeführt. W. Ostwald hat eine Änderung des Diss-grades und eine Verschiedenheit der Farbe der diss. und der undiss. Molekeln angenommen. Die Bildung und Zers. von Hydraten nimmt Jones an, während Donnan und Bassett die Ursache dieser Farbenänderungen in einer von der Konz. abhängigen Autokomplexbildung sehen. Zur Entscheidung zwischen diesen Theorien hat nun H. C. Denham[2] Überführungsversuche an-

1) Z. physik. Chem. **68**. 459; auch Jahrb. Elch. **15**. 349 (1908).
2) Z. physik. Chem. **65**. 641.

Digitized by Google

gestellt, und zwar an $CuCl_2$, $CuBr_2$ und $CoBr_2$. Die Änderung der Überführungszahl und Farbe mit der Konz. in wäss. Lsg. geht aus folgender Tabelle hervor.

g-Mol. pro Liter	Überführungszahl	Farbe
0,106	0,445	blaugrün
0,414	0,440	grün
1,690	0,069	bräunlichgrün
2,218	0,052	„
2,622	— 0,003	braun
3,187	— 0,086	„
4,055	— 0,159	tiefbraun
5,288	— 0,392	„

Dieses Neg-werden der Überführungszahlen mit steigenden Konzz. wurde auch bei den beiden anderen Salzen sowohl in wäss. wie auch in alkoholischer Lsg. beobachtet. Es ist anzunehmen, daß dies von einer Autokomplexbildung herrührt, bei welcher Ionen wie $(CuCl_3)'$, $(CuCl_4)''$, und die entsprechenden Salze $Cu(CuCl_3)_2$, $Cu(CuCl_4)$ entstehen. Die Farbenänderungen der Kobalt- und Kupfersalze laufen der Autokomplexbildung parallel.

Die Hydrattheorie vermag diese Erscheinungen nicht genügend zu erklären, während die Versuche von Donnan und Bassett, sowie von Benrath[1] damit im Einklang stehen.

E. H. Riesenfeld und B. Reinhold geben noch einmal[2] ihre Berechnung der Ionenhydratation aus der Überführungszahl und aus der Ionenbew. in erweiterter Form.[3]

Mit der Bestimmung der Hydratation von Ionen durch Überführungsversuche in Ggw. eines Nichtelektrolyten hat sich E. W. Washburn[4] beschäftigt. Das Verfahren war das einst von Nernst vorgeschlagene und von G. Buchböck[5] mit Salzsäure durchgeführte und wurde in einem modifizierten Hittorfschen Überführungsapp. ausgeführt. Das der Methode zugrunde liegende Prinzip ist folgendes. Sind die Ionen hydratisiert, so sollte nicht nur der Elektrolyt, sondern auch etwas Wasser während der Elektrolyse von der einen Elektrode zur anderen übergeführt werden. Diese Überführung des Wassers müßte sich zu erkennen geben, falls die Lsg. eine geringe Menge

1) Jahrb. Elch. **14**. 156 (1907).
2) Z. physik. Chem. **66**. 672; Z. f. Elektroch. **15**. 654.
3) Jahrb. Elch. **15**. 348 (1908).
4) Z. physik. Chem. **66**. 513; J. Am. Chem. Soc. **31**. 322.
5) Z. physik. Chem. **55**. 564 (1906).

Digitized by Google

eines Nichtelektrolyten enthielte, der nicht mit dem Strom wandern würde und dessen Konz. infolge der Wasserüberführung an der einen Elektrode zu-, an der anderen abnehmen müßte. Als Bezugssubstanz erwies sich Raffinose am geeignetsten, während Rohrzucker und arsenige Säure weniger vorteilhaft sind. Die Bestimmung der Konzänderungen der Raffinose erfolgte polarimetrisch auf 0,01 %.

Die Unters. zeigte, daß die Elektrolyse einer Lsg. von KCl, NaCl oder LiCl, welche einen Nichtelektrolyten in geringer Konz. enthält, von einer Zunahme des Verhältnisses der Menge des Nichtelektrolyten zu derjenigen des Wassers an der Anode und von einer entsprechenden Abnahme an der Kathode begleitet ist, daß aber ohne Ggw. des Salzes keinerlei Veränderung des Verhältnisses eintritt. Diese Änderung ist hauptsächlich, wenn nicht ausschließlich, der Überführung des Wassers von der Anode zur Kathode zuzuschreiben. Ähnlich wie Buchböck berechnet auch Washburn die mit den Kationen zugleich übergeführten Wassermengen, die als mit den Kationen in Form von Hydraten verbunden zu betrachten sind. Die Hydratation nimmt in der Reihe $H^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$ zu, und zwar sind die geringsten Hydratationswerte:

$$[H(H_2O)_{0,3}]^{\cdot},\ [K(H_2O)_{1,3}]^{\cdot},\ [Na(H_2O)_{2,0}]^{\cdot},\ [Li(H_2O)_{4,7}]^{\cdot}.$$

Da nun bei der Elektrolyse außer den Ionen auch Wasser übergeführt wird, so sind die nach den üblichen Methoden bestimmten Überführungszahlen zu korrigieren, und zwar erhält man die wahren Überführungszahlen, die mit der Konz. wenig variieren, durch Bezug auf den Nichtelektrolyten. Die so erhaltenen wahren Überführungszahlen stimmen mit denjenigen gut überein, die Denison und Steele nach der Methode der bewegten Grenzen erhielten. Für das Kation des NaCl erhielten Denison und Steele[1] bei 18° in 1-molarer Lsg. den Wert 0,492, Washburn bei 25° in 1,25-molarer Lsg. 0,495, während die Hittorfsche Methode die Zahl 0,482 liefert.
Für KCl sind die entsprechenden Werte 0,386 und 0,383 gegen 0,366.

Affinitätskonstanten. — Eine sehr elegante Methode zur Bestimmung der Diss-konstt. des Wassers rührt von C. S. Hudson[2] her, der beobachtet hatte, daß die Mutarotation der Glukose durch H- und OH-Ionen in versch. starker Weise beschleunigt wird. Auf Grund seiner Messungen zerlegt er daher den Gschw-koeff. der Mutarotation der Glukose in $K = A + B \cdot [H^{\cdot}] + C[OH']$. Für neu-

1) Z. f. Elektroch. **13**. 295 (1906).
2) Chem. N. **100**. 213; J. Am. Chem. Soc. **31**. 1136.

Digitized by Google

trales Wasser wird dann $K_w = A + (B + C)[H^\cdot]_w$, woraus sich die Wasserstoffionkonz. zu $[H^\cdot]_w = \frac{K_w - A}{B + C}$ ergibt. Nun ist bei 25° $A = 0{,}0096$, $B = 0{,}258$, $C = 0{,}750$, so daß $[H^\cdot]_w = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$ folgt, in guter Übereinstimmung mit den auf anderen Wegen erhaltenen Werten.

Einen Vergleich der Affinitätskonstt. in org. Verbb. ähnlicher Konstitution haben A. Findlay, W. E. S. Turner und G. E. Owen[1] zu machen versucht. Durch Leitf-messungen erhielten sie bei 25° für 100 k die Werte:

Phenylmethoxyessigsäure	0,074
Phenyläthoxyessigsäure	0,053
Phenylpropoxyessigsäure	0,049
α-Oxy-β-Phenylpropionsäure	0,019
β-Oxy-β-Phenylpropionsäure	0,0040.

Es wird demnach die Affinitätskonst. der Mandelsäure durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Alkyle erhöht, jedoch nimmt diese Erhöhung mit steigendem Gewichte des Alkyls ab. Es verhalten sich die Konstt. der Mandelsäure zu den Methyl-, Äthyl- und Propylderivaten wie 1 : 1,77 : 1,27 : 1,17.

V. H. Veley hat seine kolorimetrischen Affinitätsbestimmungen[2] wieder fortgesetzt[3] und auch auf Alkaloide ausgedehnt. Auf die Affinitätskonstt. der zahlreichen org. Basen kann hier nur verwiesen werden. Die Konstt. der meisten Alkaloide liegen zwischen $1 \cdot 10^{-7}$ und $3 \cdot 10^{-5}$, dem Werte für Ammoniak. Nur wenige Alkaloide sind stärkere Basen als NH_3. In folgende Tabelle sind auch die Affinitätskonstt. der zweiten basischen Gruppe aufgenommen, die durchweg erheblich schwächer als die erste ist.

Aconitin	$3 \cdot 10^{-8}$	—	Cinchonidin	$3{,}72 \cdot 10^{-7}$	$3{,}32 \cdot 10^{-10}$
Narkotin	$7{,}9 \cdot 10^{-8}$	—	Cocain	$4 \cdot 10^{-7}$	—
Papaverin	$9 \cdot 10^{-8}$	—	Gelsemin	$1{,}8 \cdot 10^{-7}$	0
Hydrastin	$1 \cdot 10^{-7}$	—	Emitin	$1{,}98 \cdot 10^{-5}$	—
Pilocarpin	$1 \cdot 10^{-7}$	$4{,}2 \cdot 10^{-11}$	Ammoniak	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	—
Strychnin	$1{,}42 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-11}$	Brucin	$7{,}2 \cdot 10^{-4}$	$2{,}52 \cdot 10^{-11}$
Cinchonin	$1{,}63 \cdot 10^{-7}$	$3{,}32 \cdot 10^{-10}$	Spartein	$10 \cdot 10^{-4}$	—
Chinin	$2{,}16 \cdot 10^{-7}$	$3{,}32 \cdot 10^{-10}$	Kotarnin	$10 \cdot 10^{-4}$	—
Chinidin	$2{,}36 \cdot 10^{-7}$	$3{,}19 \cdot 10^{-10}$			

1) J. Chem. Soc. **95**. 938.
2) Jahrb. Elch. **15**. 351 (1908).
3) J. Chem. Soc. **93**. 2114, 2122; **95**. 1, 758.

Digitized by Google

W. E. Ringer[1] hat die H-Ionenkonz. in verd. Lsgg. von Phosphorsäure, von Mono- und Dinatriumphosphat bestimmt. Er stellt die Abhängigkeit der H-Ionenkonz. von der Zus. der Lsg. graphisch dar. Diese Kurve hat bei der Zus. NaH_2PO_4 mit $[H^{\cdot}] = 7{,}5 \cdot 10^{-5}$ und Na_2HPO_4 mit $[H^{\cdot}] = 5{,}3 \cdot 10^{-9}$ zwei Knicke. Die Lsgg. wurden dargestellt, indem 10 ccm einer Phosphorsäurelsg. mit 20,76 g P_2O_5 im Liter mit den erforderlichen Mengen 0,1 n NaOH versetzt und auf 100 ccm verd. wurden. Die H-Ionenkonz. der reinen H_3PO_4-Lsg. betrug 0,0108, die der Na_3PO_4-Lsg. $8{,}7 \cdot 10^{-13}$.

Dielektrizitätskonstante. — Vor mehreren Jahren hatte A. Coehn den Satz aufgestellt, daß Stoffe von höherer DC sich bei der Berührung mit Stoffen von niederer DC pos. aufladen. Diesen bemerkenswerten Satz hat Coehn in Gemeinschaft mit U. Raydt[2] nun weiter geprüft, um gegebenenfalls seine quantitative Bedeutung zu erfassen. Es wurde daher in einer besonderen Versuchsordnung quantitativ die elektrische Aufladung von 24 einheitlichen Fll. bei der Berührung mit einem festen Stoff untersucht. Als Maß für die Aufladung galt die mit Hilfe der elektrischen Überführung erhaltene Steighöhe. Treibt man nämlich durch elektroosmotische Überführung eine Fl. in einer Kapillarröhre in die Höhe, so tritt durch die Gegenwirkung der Schwere ein stationärer Zustand ein. Die diesem Zustande entsprechende maximale Steighöhe, bis zu welcher versch. Fll. durch die gleiche EMK emporgetrieben werden, muß unter Berücksichtigung des spez. Gewichtes abhängig sein von der Potentialdifferenz zwischen der Kapillarwand und der Fl. Es wurde so festgestellt, daß die elektrische Aufladung proportional der Differenz der DCC der sich berührenden Stoffe ist. Die Bestimmung der Abhängigkeit der Steighöhe von der Leitf. und der Vergleich der Leitff. der untersuchten Fll. zeigte, daß dieser Einfluß keine Fälschung der Resultate verursacht. Die Steighöhen von Fl-gemischen zeigten einen den DCC entsprechenden regelmäßigen Verlauf zwischen den Werten für die Steighöhen der reinen Komponenten. Die Bestimmung des Temp-koeff. der Steighöhe ergab Werte, die mit den von anderen Forschern erhaltenen Temp-koeffl. der DCC der betreffenden Fll. übereinstimmen.

Coehn und Raydt benutzten bei ihren Versuchen als Eichflüssigkeit Wasser, dessen DC gleich 81 gesetzt wurde. Die Steighöhe h_x einer beliebigen Fl. ergibt sich dann aus der Beziehung

1) Chem. Weekblad **6**. 446.
2) Ann. Phys. [4] **30**. 777.

Digitized by Google

$\frac{h_x}{h_{\text{Wasser}}} = \frac{D_x - D_{\text{Glas}}}{D_{\text{Wasser}} - D_{\text{Glas}}}$, wenn D_{Glas} die DC des zur Kapillaren verwendeten Glases ist. Denn die Steighöhen h für versch. Fll. müssen der Differenz der DCC D von Glas und Fll. proportional sein. Aus dieser Beziehung läßt sich die DC der untersuchten Fll. aus ihrer Steighöhe berechnen.

Fl.	DC berech.	DC gef.	Fl.	DC berech.	DC gef.
Wasser	81	81	Acetophenon . .	19,2	18,6
Nitromethan . .	> 31	> 56	Methylpropylketon	19,6	> 18,4
Nitrobenzol . .	37,6	37,2	Äthylnitrat . . .	18,6	< 17,7
Acetonitril . . .	43,6	36,4	Methyläthylketon .	18,2	> 16,75
CH_3OH	34,5	34	Benzaldehyd . .	12,8	14
Nitroäthan . . .	19,5	> 29	Pyridin	11,3	12,4
o-Nitrotoluol . .	24,2	27	$C_2H_4Cl_2$	10,2	11,1
Aceton	27,5	26,5	Methylacetat . .	9,4	8,0
Acetylaceton . .	26,5	26	$C_6H_5 \cdot NH_2$ . . .	8,8	> 7,3
C_2H_5OH . . .	26,6	25,5	$CHCl_3$	5,4	5,18
C_3H_7OH . . .	23,2	22,4	$C_2H_4Br_2$ . . .	4,95	4,87
i-Butylalkohol .	16,5	18,75	C_6H_6	2,8	2,4

Man kann demnach auf Grund der hier wiedergegebenen Ergebnisse das früher aufgestellte Ladungsgesetz für DCC folgendermaßen erweitern: Bei der Berührung der Dielektrika ladet sich der Stoff von höherer DC pos. gegen den Stoff mit niederer DC. Die entstehende Potentialdifferenz ist proportional der Differenz der DC der sich berührenden Stoffe.

Die DCC einer Anzahl Stoffe hat W. M. Thornton[1] bestimmt, indem er aus diesen Stoffen Rotationsellipsoide darstellte und in einem Felde schwingen ließ, das durch Aufladung eines Kondensators mit Wechselpotential hergestellt wurde. Aus der Schwingungsperiode des an einem Quarzfaden aufgehängten Körpers mit und ohne Feld läßt sich die DC berechnen. Für die DC wurden folgende Werte erhalten:

Quarz, parallel zur optischen Achse	4,600	Ebonit	2,79
Quarz, senkrecht zur „ „	4,5485	Bernstein	2,80
Flintglas von der Dichte	4,65 10.64	Elfenbein	6,90
„ „ „ „	4,12 8.52	Canadabalsam	2,72
„ „ „ „	3,30 6.98	Harz	3,09
Paraffinwachs	2,326	Schwefel	4,03
Bienenwachs	4,75	Olivenöl	3,16
Schellack	2,49	Paraffinöl von der Dichte 0,885	2,55
Guttapercha	4,43		

1) Proc. R. Soc. 82. A, 422.

Digitized by Google

Die DC des geschmolzenen Quarzes steht zu der des kristallinischen Quarzes im Verhältnis ihrer Dichten. Beim Flintglas versch. Dichten lassen sich die DCC durch die Formel $DC - DC_1 = c(\mu_F - \mu_1)^2$ ausdrücken, wo DC_1, c und μ_1 Konstt. sind und μ_F den Brechungsindex für die F-Linie bedeutet.

Aus einer umfangreichen Arbeit von L. Malclès[1], die hauptsächlich rein physik. Inhalt hat, sei hervorgehoben, daß das Paraffin ein ideales Dielektrikum ist.

J. Hattwich[2] hat gefunden, daß die DC des Schwefels, Paraffins, Kolophoniums, Naphtalins und Phenanthrens beim Schmelzen dieser Stoffe keine Unstetigkeit aufweist.

Die DC des Heliums ist von E. Hochheim[3] bei 0° und 760 mm zu $DC = 1{,}000074 \pm 0{,}000004$ bestimmt worden.

D. Dobroserdow[4] stellt für eine größere Anzahl von Elementen die DCC und die Brechungsexponenten n zusammen und zeigt, daß angenähert die Beziehung $DC = n^2$ zutrifft. Er gibt dann als Regel an, daß die DC in den Horizontalreihen mit der Wertigkeit der Elemente, in den Vertikalreihen mit dem Atomgewichte zunimmt.

D. Dobroserdow[5] berichtet dann noch über einige Regelmäßigkeiten, die einen quantitativen Zusammenhang zwischen der DC und anderen Eigenschaften der Stoffe bestimmen. Da die DC zweifellos konstitutiven Charakter besitzt, so können irgendwelche Regelmäßigkeiten nur in homologen Reihen auftreten, auf die Dobroserdow daher versch. früher aufgestellte Regeln anwendet.

Nach Obach soll die Verdampfungswärme ϱ der DC proportional sein: $\varrho = \lambda \cdot DC$. Eine Prüfung dieser Regel an ungefähr 70 org. Verbb. lehrt, daß die geforderte Proportionalität in homologen Reihen recht befriedigend vorhanden ist. Für die Ester ist $\lambda = 14{,}18$, für die Alkohole, Nitrile, Ketone und Halogenalkyle 6,46, für Amine 25,47, für aromatische Kohlenwasserstoffe 31 und für Fettsäuren 39,55.

Die von Thwing angegebene Beziehung $DC = \frac{D}{M}(a_1 \cdot k_1 + a_2 \cdot k_2 + \cdots)$, wo D die Dichte und M das Mol-gewicht der Verb., a und k aber die Zahlen und DCC der zusammensetzenden Atome sind, trifft indessen nicht zu, da sie die konstitutiven Einflüsse ver-

1) Ann. chim. phys. [8] **16**. 153.
2) Ber. Wien. Akad. **117**. IIa, 903 (1908).
3) Verh. Deutsch. Physik. Ges. **10**. 446 (1908).
4) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1164.
5) Ib. **41**. 1385.

Digitized by Google

nachlässigt. Dasselbe gilt von der Langschen Formel für die dielektrische Valenzkonst. $\nu = \frac{DC-1}{S} = 121 \cdot 10^{-6}$, in der S die Summe der Atomvalenzen bedeutet. Auch dieser Ausdruck gilt näherungsweise nur für die von Lang angeführten Gase H_2, CO, CO_2, N_2O, CH_4 und C_2H_4.

Mit den DCC von Gemischen fester Körper hat sich E. Rudolfi[1] beschäftigt. Die bisherigen Unterss., die sich fast ausschließlich auf Gemische von Fll. erstreckten, haben den großen Einfluß erkennen lassen, den das spez. Gewicht auf die DC ausübt. Es war aber auch noch zu entscheiden, ob diese Größe auch von der Konstitution der Gemische abhängt. Zur Unters. gelangten 10 binäre Systeme org. Stoffe: Naphtalin, Bromkampfer, Phenanthren, α-Naphtylamin, p-Toluidin, Anthracen, β-Naphtol und Pikrinsäure. Wenn die beiden Komponenten im kristallisierten Zustande nebeneinander gelagerte Konglomerate dieser Komponenten bilden, so läßt sich die DC des Gemisches nach der Gleichung

$$\frac{\sqrt{K}-1}{d} \cdot 100 = \frac{\sqrt{K_1}-1}{d_1} \cdot p + \frac{\sqrt{K_2}-1}{d_2}(100-p)$$

berechnen, wo K_1 und K_2 die DCC der beiden Komponenten, d_1 und d_2 die Dichten sind. Bilden die beiden Bestandteile Mischkristalle, so gilt dieselbe Mischungsformel. Ob die DCC von Verbb. sich ebenfalls aus den DCC der Komponenten berechnen lassen, ist noch nicht mit Sicherheit entschieden.

O. C. Schaefer und H. Schlundt[2] haben die DCC der Halogenwasserstoffe mittels des Drudeschen Apparates bestimmt. Die Ergebnisse sind folgende:

Substanz	DC	Temp.	Temp.-koeff.
HJ flüssig	2,90	21,7°	—
HJ „	2,88	— 50°	0
HJ fest	3,95	— 70°	—
HBr flüssig	3,82	24,7°	— 0,6 %
HBr „	6,29	— 80°	—
HCl „	4,60	27,7°	— 0,8 %
HCl „	8,85	— 90°	—
HCN fest	2,4	— 25°	— 0,6 %
HCN „	3,05	— 70°	—

1) Z. physik. Chem. **66**. 705.
2) J. Physic. Chem. **13**. 669.

Digitized by Google

Sehr bemerkenswert sind die verhältnismäßig kleinen DCC dieser Stoffe, obwohl die flüssigen Halogenwasserstoffe ein recht beträchtliches Ionisierungsvermögen besitzen, das daher als anomal anzusehen ist.

VIII. Chemische und elektrische Energie.

Thermodynamisches. — Nernst gibt eine kurze Darst. seines neuen Wärmetheorems und einiger Prüfungen desselben an der Erfahrung (Über die Berechnung elektromotorischer Kräfte aus thermischen Größen[1]). Über mehrere der behandelten Beispiele ist bereits an anderer Stelle[2] berichtet worden. Eine Übersicht über die Ergebnisse der sämtlichen bisherigen Berechnungen von EMKK galvanischer Kombinationen aus thermischen Größen gibt die nachfolgende Tabelle. Unter $E_{beob.}$ sind elektrometrisch gemessene oder aus den Normalpotentialen der Elektrodenstoffe und den Lsll. der anwesenden festen Salze berechnete EMK-Werte verzeichnet.

Chemischer Vorgang	T (abs.)	$E_{beob.}$ Volt	$E_{ber.}$ Volt
$Pb + 2AgCl \rightleftarrows 2Ag + PbCl_2$	290°	0,4891	0,4890
$Hg + AgCl \rightleftarrows HgCl + Ag$	288°	0,0439	0,0437
$Zn + Hg_2SO_4 + 7H_2O$ (Eis) $\rightleftarrows ZnSO_4 \cdot 7H_2O + 2Hg$	266°	1,4624	1,4592
$Pb + J_2 \rightleftarrows PbJ_2$	291°	0,863	0,863
$2Ag + J_2 \rightleftarrows 2AgJ$	291°	0,678	0,618
$H_2 + HgO \rightleftarrows Hg + H_2O$	273°	0,934	0,880
$2Ag + Cl_2 \rightleftarrows 2AgCl$	290°	1,157	1,092
$Pb + Cl_2 \rightleftarrows PbCl_2$	290°	1,612	1,594
$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$	290°	1,231[3]	1,243
$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl$ (6 n)	303°	1,160	1,170
$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl$ (1 n)	298°	1,366	1,365

Bezüglich der den Berechnungen zugrunde liegenden Zahlenwerte und der Einzelheiten der Rechnungsweise muß auf das Original verwiesen werden. Die Zahlenwerte der „chemischen Konstanten" werden auf Grund neuer Ergebnisse (Brill, Falk, Naumann usw.) zum

1) Sitzungsb. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. **1909**. 247.

2) Halla, vgl. Jahrb. Elch. **15**. 364 (1908).

3) Aus chem. Gleichgewichtsmessungen (Nernst und von Wartenberg) und aus indirekten elektrometrischen Messungen (Lewis, Brönsted) ermittelt.

Digitized by Google

Teil etwas anders gewählt als in einer früheren, mehr provisorischen Tabelle.[1] Sie werden nunmehr folgendermaßen angenommen:

Chemische Konstanten.

H_2 . . .	1,5 (2,2)	H_2O . .	3,7
CH_4 . .	2,5	CCl_4 . .	3,1
N_2 . . .	2,6	$CHCl_3$ . .	3,2
O_2 . . .	2,8	HCl . .	3,0
CO . . .	3,6	H_2S . .	3,0
Cl_2 . . .	3,2 (3,0)	CO_2 . .	3,17 (3,1)
NH_3 . .	3,31 (3,3)	J_2 . . .	4,1—4,4 (4,0)

Die eingeklammerten Zahlen sind die älteren[1] Werte.

Die von Thomsen gefundenen Bildungswärmen des Merkurochlorids, Merkurobromids und Merkuribromids sind mit erheblichen Fehlern behaftet und werden zweckmäßig durch Angaben von Varet[2], die auch mit Messungen des Vf. übereinstimmen, ersetzt. Für die Bildungswärme des Wassers folgt bei Benutzung der Varetschen Zahl für die Bildungswärme des Quecksilberoxyds als wahrscheinlichster Wert:

$$H_2 + O \rightarrow H_2O \text{ (flüssig)} + 68200 \text{ cal.}$$

Die näheren Gründe, welche Nernst veranlaßt haben, den früher für die chem. Konst. des Wasserstoffs abgeleiteten Wert 2,2 durch eine niedrigere Zahl, schätzungsweise durch 1,6, zu ersetzen, werden in einer besonderen Abhandlung (Die chemische Konstante des Wasserstoffs und seine Affinität zu den Halogenen[3]) dargelegt. Auf einen solchen Wert deuten die sehr niedrige „Troutonsche Konstante“ des Wasserstoffs, ferner die Dampfdruckmessungen von Travers an flüssigem Wasserstoff, die sich durch die Formel (p in Atm.)

$$\log p = -\frac{55{,}82}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}0535\, T + 1{,}534$$

wiedergeben lassen, endlich die Tatsache, daß die Differenzen, die sich bei den Gleichgewichten mancher Wasserstoffverbb. (CH_4, H_2S, NH_3) zwischen Theorie und Erfahrung ergaben, verschwinden oder kleiner werden, wenn man mit 1,6 statt 2,2 rechnet.

Der neue Wert der Wasserstoffkonst. bewährt sich auch, wenn man auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems Temp-formeln für die Gleichgewichtskonstt. der Halogenwasserstoff-Disss.:

---

1) Gött. Nachr. **1906**. Heft 1; Jahrb. Elch. **13**. 151 f.
2) Z. physik. Chem. **58**. 454 (1907).
3) Z. f. Elektroch. **15**. 687; Jahrb. Elch. **16**. 207 (1909).

Digitized by Google

1) . . . . . $2HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2$
2) . . . . . $2HBr \rightleftarrows H_2 + Br_2$
3) . . . . . $2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$

abzuleiten sucht. Auf Grund der vorhandenen thermischen Daten werden für die Wärmetönungen der Rkk. der Chlor- und Jodwasserstoffbildung die Formeln:

$$HCl: \; Q = 43750 + 1{,}1\,(T + 70e^{-\frac{T}{70}} - 70)$$

$$HJ: \; Q = \; 2540 + 1{,}0\,(T + 70e^{-\frac{T}{70}} - 70)$$

aufgestellt und unter Benutzung derselben für die Gleichgewichtskonstt.

$$K = \frac{[H_2][Cl_2]}{[HCl]^2} \text{ bzw. } K = \frac{[H_2][J_2]}{[HJ]^2}$$

die Näherungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} HCl: \; \log K &= -\frac{9554}{T} + 0{,}553 \log T - 2{,}42 \\ HJ: \; \log K &= -\frac{540{,}4}{T} + 0{,}503 \log T - 2{,}35 \end{aligned}\right\} \text{ Gültig für } T > 200^0$$

hergeleitet. Für Bromwasserstoff wird unter Benutzung des Q-Wertes von Thomsen für $T = 250^0$ entsprechend

$$HBr: \; \log K = -\frac{5223}{T} + 0{,}553 \log T - 2{,}72$$

angegeben. Diese Ansätze befinden sich mit den vorhandenen Gleichgewichtsmessungen, wie auch mit den Bestimmungen der EMK (der Chlor- und Jod-Wasserstoffketten) in fast ausnahmslos befriedigender Übereinstimmung; sie genügen ferner den Bedingungen des Nernstschen Wärmesatzes, wenn man die chem. Konst. des Wasserstoffs zu 1,6 annimmt, welcher Wert ja auch anderweitig wahrscheinlich gemacht wurde.

Für die proz. Diss-grade ($100\,x$) der Halogenwasserstoffe bei versch. Tempp. ergibt sich auf Grund der angeführten Gleichungen folgende Übersichtstabelle:

T	$100\,x$		
	HCl	HBr	HJ
290°	$2{,}51 \cdot 10^{-15}$	$4{,}14 \cdot 10^{-8}$	6,2
500°	$1{,}92 \cdot 10^{-8}$	$2{,}91 \cdot 10^{-4}$	15,5
700°	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$	$9{,}93 \cdot 10^{-3}$	22,2
900°	$3{,}98 \cdot 10^{-4}$	$7{,}18 \cdot 10^{-2}$	27,0
1000°	$1{,}34 \cdot 10^{-3}$	0,144	29,0
1500°	$6{,}10 \cdot 10^{-2}$	1,19	—
2000°	0,41	3,40	—
2500°	1,30	—	—

Digitized by Google

Bei hohen Tempp. wird die Diss. der zweiatomigen Halogene in die Atome zu berücksichtigen sein.

Colson äußert sich in recht anfechtbaren Betrachtungen über die Unmöglichkeit, auf Grund der Thermochemie die relative Stabilität vergleichbarer Verbindungen des Silbers und des Bleis vorherzusehen.[1] Nach dem Prinzip der maximalen Wärmeentw. sollte man erwarten, daß gemäß den thermochem. Gleichungen

$$PbCO_3 \rightarrow PbO + CO_2 + 21500 \text{ cal.}$$
$$Ag_2CO_3 \rightarrow Ag_2O + CO_2 + 19300 \text{ „}$$
$$\text{Differenz } 2200 \text{ cal.}$$

$PbCO_3$ beständiger ist als Ag_2CO_3. Dies trifft in der Tat auch zu, indem der Diss-druck von $PbCO_3$ bei 285°, derjenige von Ag_2CO_3 bereits bei 220° 1 Atm. erreicht. Ähnliche Verhältnisse sollte man auch bei den Nitraten der beiden Metalle erwarten, wo sogar ein Überschuß von 4500 cal. zugunsten der Bildungswärme des Bleisalzes besteht. Indessen erweist sich $AgNO_3$ als das stabilere Salz. Während trockenes $Pb(NO_3)_2$ bei 283° im Vakuum zu diss. beginnt, ist $AgNO_3$ noch bei 350° stabil. Bei der Auflsg. von $Pb(NO_3)_2$ in geschmolzenem $AgNO_3$ wird Wärme absorbiert, die Bildungswärme des gelösten Salzes ist also kleiner als die des Salzes für sich. Im Sinne des genannten Prinzips sollte somit Bleinitrat durch die Auflsg. instabiler werden, während in Wahrheit eine Auflsg. von 25 g $Pb(NO_3)_2$ in 100 g $AgNO_3$ erst bei höherer Temp. den Beginn der Zers. zeigt als das reine Salz, nämlich bei 380 bis 385°.

Wie man sieht, rennt der Vf. in dieser Abhandlung offene Türen ein, denn die Thomsen-Berthelotsche Regel ist ja längst für mittlere Tempp. als ein Näherungsgesetz erkannt worden, das bei genaueren Betrachtungen durch thermodynamische Ansätze ersetzt werden muß. Weiterhin aber ist zu bemerken, daß die Überlegungen und Versuche des Vf. durchaus nicht beweiskräftig sind. Bei dem thermochem. Ansatz müßten wenigstens noch die Schmelzwärmen berücksichtigt werden. Ob aber überhaupt aus den Zers-versuchen des Vf., die keine Gleichgewichtsversuche sind, auf die relativen Stabilitäten der Salze geschlossen werden kann, ist fraglich, da Eigentümlichkeiten der Rk-gschw. störend eingreifen können; für Bleinitrat ist sogar bekannt, daß kleine Feuchtigkeitsmengen die Zerstemp. stark beeinflussen. Daß endlich gelöstes $Pb(NO_3)_2$ stabiler ist als das reine Salz, hätte den Vf. nicht erstaunen dürfen, da doch

1) C. r. 148. 837.

Digitized by Google

der Diss-druck eines Stoffes durch Verminderung seiner aktiven Masse stets herabgesetzt wird; die gegenteilige Folgerung hätte wohl auch Berthelot niemals aus seinem Prinzip gezogen.

Cohen und Sinnige liefern in einer Reihe schöner Experimentalunterss. (Piezochemische Studien) wertvolle Beiträge zur Kenntnis der Druckabhängigkeit chem. Affinitäten Wie bereits Willard Gibbs und später Duhem gezeigt haben, gilt für die Abhängigkeit der EMK E einer reversiblen galvanischen Kette vom Druck π bei konst. Temp. T die Gleichung

$$\left(\frac{dE}{d\pi}\right)_T = -\left(\frac{dV}{de}\right)_T,$$

wo dV die Vol-änderung bei der chem. Umsetzung in der Kette während des Durchganges der Elektrizitätsmenge de bedeutet. Durch Integration innerhalb der Grenzen 0 und π folgt

$$E_\pi - E_0 = (v_1 - v_2)\pi + \int_0^\pi \pi\, d\, v_1 - \int_0^\pi \pi\, d\, v_2,$$

wo v_1 das Vol. des Systemes vor dem Stromdurchgange, v_2 das Vol. nach dem Stromdurchgange von $1F = 96540$ Coulomb bei konst. Druck und konst. Temp. bedeuten. Gegenüber $(v_1 - v_2)\pi$ ist die Differenz $\int_0^\pi \pi\, d\, v_1 - \int_0^\pi \pi\, d\, v_2$ zu vernachlässigen, da der Unterschied der Kompressibilitäten des Systemes vor und nach der Umsetzung nur klein sein dürfte, sofern es sich um feste oder flüssige Stoffe handelt. Es folgt somit näherungsweise

$$E_\pi - E_0 = (v_1 - v_2)\pi = \text{const. } \pi.$$

Diese Gleichung, für die in der älteren Literatur (Gilbault, Rolla, R. Ramsey) noch keine Bestätigungen vorliegen, die der Kritik standhalten, wurde in einer Anzahl von Fällen sehr genau geprüft.

In der Kette[1]

$$+\,\text{Cd} \mid \underset{\text{beliebiger Konz.}}{\text{CdSO}_4\text{-Lsg.}} \mid \underset{\text{12,5 Gew.-Proz. Cd}}{\text{Cd-Amalgam}} - \qquad \text{bei } 25^0$$

wird beim Durchgang von $1F$ durch das Element 1 Äqu. Cd von der Cadmiumelektrode zur Amalgamelektrode übergeführt. Die untersuchten Ketten waren während der EMK Messungen in einem eigens konstruierten Kompressionsapp. untergebracht und zur Erhöhung der Meßgenauigkeit zu je 6 in Serie geschaltet. Im folgenden sind die Ergebnisse dreier Versuchsreihen zusammengestellt, bei denen z. T. versch. konz. $CdSO_4$-Lsgg. als Elektrolyt dienten.

---

1) Z. physik. Chem. **67**. 1; Z. Elch. **15**. 76.

Digitized by Google

Druck in Atm.	$\frac{E_\pi - E_0}{\pi} \cdot 10^6$ 1. Versuch	$\frac{E_\pi - E_0}{\pi} \cdot 10^6$ 2. Versuch	$\frac{E_\pi - E_0}{\pi} \cdot 10^6$ 3. Versuch
0	—	—	—
250	1,90	1,90	2.00
500	1,91	1.91	1,93
750	1,92	1.96	1,95
1000	1,96	2,05	1,97

Danach ist in der Tat $E_\pi - E_0$ proportional dem Druck und im Mittel

$$\frac{dE}{d\pi} = 1{,}95 \cdot 10^{-6} \text{ Volt/Atm. bei } 25^0.$$

Für die beim Übergange von 1 Äqu. Cd in eine unendlich große Menge 12,5 proz. Amalgams eintretende Vol-änderung berechnete sich aus den Dichten der Cd-Amalgame und der Dichte des Cadmiums bei 25° eine Vol-abnahme von 1,658 ccm, während unmittelbare dialatometrische Messungen den wenig davon versch. Wert 1,654 ccm ergaben. Berücksichtigt man, daß 1 Liter-Atm. = 101,34 Volt-Coulomb ist, so folgt mit dem Mittelwert für $v_1 - v_2 = 1{,}656 \cdot 10^{-3}$ l nach obiger Formel

$$E_\pi - E_0 = \frac{101{,}34}{96\,540} \cdot 1{,}654 \cdot 10^{-3} \cdot \pi \quad \text{oder}$$

$$\frac{E_\pi - E_0}{\pi} = 1{,}74 \cdot 10^{-6} \text{ Volt},$$

während auf elektrometrischem Wege $1{,}95 \cdot 10^{-6}$ Volt gefunden wurde. Die Übereinstimmung ist mit Rücksicht auf die Schwierigkeit der Ermittlung von $v_1 - v_2$ und die oben erwähnten Vernachlässigungen bei der Herleitung der Gleichung für $E_\pi - E_0$ eine sehr befriedigende.

In ähnlicher Weise wurde der Einfluß des Druckes auf die EMK des Weston-Normalelementes und des Clark-Normalelementes untersucht.[1]

Weston-Element bei 25°.

Druck in Atm.	EMK Volt	$\frac{dE}{d\pi} \cdot 10^6$
1	1,01827	
250	1,01991	6,56
500	1,02150	6.36
750	1,02302	6.08
1000	1,02459	6,28

Im Mittel $\frac{dE}{d\pi} = 6{,}32 \cdot 10^{-6}$ Volt/Atm.

Clark-Element bei 25°.

Druck in Atm.	EMK Volt	$\frac{dE}{d\pi} \cdot 10^6$
1	1,41999	
250	1,42325	13,0
500	1,42634	12,4
750	1,42933	12,0
1000	1,43226	11,7

Im Mittel $\frac{dE}{d\pi} = 12{,}3 \cdot 10^{-6}$ Volt/Atm.

1) Z. physik. Chem. **67**. 513.

Digitized by Google

Im Falle des Clark-Elementes zeigen die Werte von $\frac{dE}{d\pi}$ einen ausgeprägten Gang.

Die Vol-änderung, welche mit den stromliefernden Vorgängen verbunden ist, wird aus Dichte- und Lsl-bestimmungen zu $v_1 - v_2 = +6{,}64$ ccm für das Weston-Element und zu $+12{,}43$ ccm für das Clark-Element berechnet. Da in beiden Elementen beim Stromdurchgang die Ausfällung von festen Salzen aus ihren gesättigten Lsgg. ($CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ bzw. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) eintritt, gehen die Lsll. der Salze in die Rechnung ein. Diese wurden von den Vff. in einer besonderen Unters.[1] für Drucke bis zu 1000 Atm. unmittelbar bestimmt.

Aus den Werten für $v_1 - v_2$ folgt $\frac{dE}{d\pi}$ für das Weston-Element zu $6{,}97 \cdot 10^{-6}$ Volt/Atm., für das Clark-Element zu $13{,}0 \cdot 10^{-6}$ Volt-Atm. in hinreichender Übereinstimmung mit den Ergebnissen der EMK-Messungen.

Der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit von Salzen[2] läßt sich nach folgender indirekten, elektrometrischen Methode ermitteln. Man betrachte die beiden Ketten:

Elektrode umkehrbar für das Kation K	Bei T^0 und 1 Atm. ges. Lsg. des Salzes KA in Ggw. von festem KA	Elektrode umkehrbar für das Anion A	Kette α
dsgl.	dsgl. ohne festes Salz	dsgl.	Kette β.

Berücksichtigt man, daß sich bei Drucksteigerung die EMK beider Ketten ändert, und zwar einmal infolge des direkten Druckeinflusses, in α aber außerdem noch infolge der Druckveränderlichkeit der Lsl. und Konz. C von KA, so folgt leicht die Beziehung:

$$\left(\frac{dC}{d\pi}\right)_T = \frac{\left(\frac{dE_\alpha}{d\pi}\right)_T - \left(\frac{dE_\beta}{d\pi}\right)_T}{\left(\frac{dE}{dC}\right)_{T,\,\pi}}.$$

Die rechtsstehenden Koefff. sind, wie oben angegeben, durch EMK-Messungen zu ermitteln. Der Vorzug dieser Methode gegenüber der direkten analytischen Bestimmung von Lsll. unter hohen Drucken besteht darin, daß hier eine Druckentlastung nach der Einstellung des Lsg-gleichgewichtes nicht zu erfolgen braucht.

1) Z. physik. Chem. **67**. 432; Z. Elch. **15**. 600; Jahrb. Elch. **16**. 54 (1909).
2) Ib. **69**. 102; Ib. **15**. 76.

Digitized by Google

Wie leicht ersichtlich, muß die indirekte Methode jedoch versagen, wenn $\frac{dC}{d\pi}$ negativ ist und in der Kette β keine Übersättigung zu erhalten ist, so daß alsdann α und β identisch werden. Die Methode wurde durch Lsl-bestimmungen an Cadmiumsulfat, $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$, und Zinksulfat, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, geprüft. Die benutzten Ketten waren vom Typus des Weston- und Clark-Elementes. Im Falle des Zinksulfats war mit neg. Werten von $dC/d\pi$ zu rechnen. Trotzdem bewährte sich die Methode; die Lsgg. der Clark-Elemente β müssen sich also unter Druck in übersättigtem Zustande erhalten haben. In der folgenden Tabelle sind die früher[1] direkt gefundenen Lsll. mit den elektrometrisch bestimmten Werten zusammengestellt:

Temperatur 25°.

Druck in Atm.	g $CdSO_4$ auf 100 g Wasser		g $ZnSO_4$ auf 100 g Wasser	
	elektrometrisch	direkt	elektrometrisch	direkt
250	77,53	77,40	57,84	57,93
500	78,02	78,00	57,84	57,91
750	78,60	78,36	57,67	57,73
1000	78,96	78.73	57,74	57,55

Pissarshewski und Scheljapin (Über den Wärmeeffekt und die freie Energie chemischer Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln[2]) haben die Wärmetönung und das Gleichgewicht der Reaktion

$$2AgCN + KBr \rightleftarrows KAg(CN)_2 + AgBr$$

in Wasser und in einer Reihe von Wasser-Methylalkohol- und Wasser-Glyzerin-Mischungen ermittelt.

Lösungsmittel	$K = [KAg(CN)_2]/[Br]$ bei 25°	Abnahme der freien Energie bei 25° cal.	Wärmetönung cal.	Innere Reibung des Lsg-mittels
Wasser	8,6	+ 1,269	+ 1,339	1
9,81 proz. Glyzerinlsg.	6,5	1,118	— 0,055	1,3
23,7 „ „	9,3	1,328	+ 1,796	1,94
49,9 „ „	11,5	1,453	+ 2,212	55
99,4 „ „	8,3	1,337	— 2,667	—
25,0 „ Methylalk.-Lsg.	6,7	1,128	+ 1,670	0,0158
50,0	7,15	1,167	+ 3,001	0,0123
75,0	21,8	1,828	+ 2,749	0,0053

1) Z. physik. Chem. **67**. 432.
2) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. I, 795.

Digitized by Google

Die Vff. folgern aus ihren Ergebnissen, daß die Wärmetönung ein angenähertes Maß der freien Energie der Rk. bietet. Eine Beziehung zwischen der Lage des Gleichgewichts und der inneren Reibung des Lsg-mittels ist nicht zu erkennen.

Allmand widmet dem elektromotorischen Verhalten von Cuprooxyd und Cuprihydroxyd in alkalischen Elektrolyten[1] eine eingehende experimentelle und thermodynamische Studie. Um die freie Energie der Rkk.

(a) . . . . $Cu_2O + H_2 \rightarrow 2Cu + H_2O$

(b) . . . . $2Cu(OH)_2 + H_2 \rightarrow Cu_2O + 3H_2O$

zu bestimmen, wurde die EMK der Ketten

(A) . . + Cu | Cu_2O, Alkalilsg., H_2 | (Pt) —

(B) . . + Pt | Cu_2O, $Cu(OH)_2$, Alkalilsg., H_2 | (Pt) —

ermittelt. Gemessen wurden die Ketten

(A′) — Cu | Cu_2O, Alkalilsg. | KCl, Hg_2Cl_2 | Hg +

(B′) — Pt | Cu_2O, $Cu(OH)_2$, Alkalilsg. | KCl, Hg_2Cl_2 | Hg +

bei 17°. Die linken Halbelemente enthielten KOH oder NaOH in 0,1 n oder 1 n Konz. Als Normalelektrode diente je nach der Konz. des Alkalis die 1 n- oder 0,1 n-Chlorkalium-Kalomelelektrode. Das verwendete Kupferhydroxyd war kristallisiert und wurde nach Böttger (Bö.) oder Becquerel (Be.) hergestellt. Die nachfolgend angeführten EMKK (Volt) sind meist Mittelwerte aus mehreren Einzelmessungen.

	Ketten A′		Ketten B′	
	NaOH	KOH	NaOH	KOH
0,1 n	0,5995	0,605	0,3275 (Bö.) 0,3315 (Be.)	0,3355 (Bö.) 0,339 (Be.)
1 n	0,6055	0,613	0,336 (Bö.) 0,3365 (Be.)	0,343 (?)

Bei der Berechnung der EMK der Ketten A und B wurde das Wasserstoffpotential der Dezinormalelektrode + 0,335 Volt, das der Normalelektrode + 0,282 Volt gesetzt. In die Berechnung gehen ferner folgende Einzel- und Diffusionspotentiale ein:

(Pt) | H_2, 0,1 n Alkali $\varepsilon_h = -0{,}758$ Volt

(Pt) | H_2, 1 n NaOH $-0{,}810$ „

(Pt) | H_2, 1 n KOH $-0{,}812$ „

0,1 n KOH ← | 0,1 n KCl $\varepsilon = 0{,}015$ „ } dsgl. für 1 n-Lsgg.

0,1 n NaOH ← | 0,1 n NaCl $0{,}020$ „ } dsgl. für 1 n-Lsgg.

1) J. Chem. Soc. **95**. II, 2151.

Digitized by Google

Es folgt:

Kette A	0,1 n	Alkali	im	Mittel	0,473 Volt	
	1 n	„	„	„	0,466	„
Kette B	0,1 n	„	„	„	0,744	„ (Bö.)
	0,1 n	„	„	„	0,740	„ (Be.)
	1 n	„	„	„	0,736	„ (Bö.)
	1 n	„	„	„	0,736	„ (Be.)

Theoretisch sollte die EMK der beiden Kettentypen von der Elektrolytkonz. unabhängig sein. Den weiteren Berechnungen werden die Mittelwerte

A: 0,469 Volt
B: 0,738 „

zugrunde gelegt.

Es läßt sich leicht zeigen, daß die EMK von A

$$E_A = \varepsilon^0_{Cu \rightarrowtail Cu^{\cdot}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{CuOH}}{k_w}$$

ist, wo $\varepsilon^0_{Cu \rightarrowtail Cu^{\cdot}}$ das Kupfer-Cupro-Normalpotential, 0,454 Volt, k_w die Ionenkonst. des Wassers bei 17°, $0{,}56 \cdot 10^{-14}$, und

$$L_{CuOH} = [Cu^{\cdot}][OH']$$

das Lsl-produkt von Cu_2O bedeutet. Aus dieser Gleichung folgt nach Einsetzung von $E_A = 0{,}469$ Volt

$$L_{CuOH} = 1{,}0 \cdot 10^{-14} \text{ bei } 17°.$$

Entsprechend ist

$$E_B = \varepsilon^0_{Cu^{\cdot} \rightarrowtail Cu^{\cdot\cdot}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{Cu(OH)_2}}{L_{CuOH} \cdot k_w}.$$

Es folgt unter Einführung von $\varepsilon^0_{Cu^{\cdot} \rightarrowtail Cu^{\cdot\cdot}} = 0{,}204$ Volt nach Bodländer und Storbeck und $E_B = 0{,}738$ Volt

$$L_{Cu(OH)_2} = [Cu^{\cdot\cdot}][OH']^2 = 1{,}0 \cdot 10^{-19} \text{ bei } 17°.$$

Aus diesen Zahlenwerten läßt sich schließen, daß Cuprihydroxyd in Berührung mit metallischem Kupfer zu Cuprooxyd reduziert wird, was in der Tat auch der Fall ist.

Faßt man die Kette A als $H_2 - O_2$-Element auf, so läßt sich der O_2-Druck an der Cu | Cu_2O-Elektrode berechnen. Es folgt so für den Diss-druck der Rk.

$$2\,Cu_2O \rightarrow 4\,Cu + O_2$$

$$p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-53} \text{ Atm. bei } 17°,$$

während man nach thermischen Daten auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems den damit verhältnismäßig gut übereinstimmenden Wert

$$p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-55} \text{ Atm.}$$

findet. Die EMK der Kette A wird mit Hilfe des Nernstschen Satzes

Digitized by Google

nach thermischen Daten zu 0,472 Volt berechnet; dieser Wert steht in ganz vorzüglicher Übereinstimmung mit dem oben gefundenen (0,469 Volt).

Bruner und Zawadzki haben gelegentlich ihrer Unterss. über die Gleichgewichte bei der Schwefelwasserstofffällung der Metalle[1] das Normalpotential des Schwefels ($S \rightarrow S''$) rechnerisch ermittelt. Das Lsl-produkt des Thallosulfids ergab sich aus Gleichgewichtsunterss. zu rund $4{,}5 \cdot 10^{-23}$. Mit Hilfe der Bodländerschen Formel für die Beziehung zwischen Bildungswärme Q, Zers-potentialen und Lsl. ergab sich mit $Q_{Tl_2S} = 0{,}425 \cdot 23100$ cal. und $\varepsilon^0_{Tl} = -0{,}322$ Volt

$$\varepsilon^0_{S \rightarrow S''} = -0{,}545 \text{ Volt}^2,$$

bezogen auf den Wasserstoff-Nullpunkt. Dieser Wert für das Potential einer reversiblen S-Elektrode in 1 mol. S''-Lsg. paßt gut zu den bekannten Lsl-produkten der Schwermetalle und zu einer direkten Potentialmessung von Küster und Hommel, nach der $\varepsilon^0_{S-S''}$ zu $-0{,}547$ Volt folgt.

Feste Ketten. — Über Unterss. von Haber und Beutner an Ketten mit festen Elektrolyten und deren Theorie ist bereits im Vorjahre[3] eingehend berichtet worden. Beutner veröffentlicht nunmehr eine kurze Zusammenfassung (Über neue galvanische Elemente[4]) seiner Messungsergebnisse, aus der einige Angaben nachgetragen werden mögen. Die nachfolgend hier angegebenen EMK-Werte wurden bei den einzelnen Versuchen in der angegebenen Reihenfolge beobachtet und sind Mittel aus einer größeren Reihe von Einzelmessungen.

Kette: $+ Ag \mid Ag_2SO_4 \mid Na_2SO_4 \mid NaCl \mid AgCl \mid Ag -$
„Elektrolyte aufeinandergeschmolzen.

	Temp.	EMK		Temp.	EMK
1. Versuch:	375 °	0,552 Volt	2. Versuch:	305 °	0,523 Volt
	322,5 °	0,545 „		210 °	0,514 „
	277 °	0,537 „		260 °	0,522 „
	449 °	0,556 „			
	210 °	0,535 „			

1) Anz. Akad. Wiss Krakau **1909**. 267; Z. anorg. Chem. **65**. 136; Jahrb. Elch. **16**. 66 (1909).

2) Nach Anbringung einer Korrektur an dem ursprünglichen, nicht ganz richtig berechneten Werte; vgl. Z. anorg. Chem. **67**. 454 (1910).

3) Jahrb. Elch. **15**. 366 ff. (1908).

4) Z. f. Elektroch. **15**. 433.

Digitized by Google

Elektrolyte aufeinandergepreßt.

	Temp.	EMK		Temp.	EMK
1. Versuch:	275°	0,549 Volt	3. Versuch:	239°	0,536 Volt
	348°	0,563 „		310°	0,560 „
	406°	0,570 „	4. Versuch:	160°	0,532 „
2. Versuch:	444°	0,568 „	5. Versuch:	310°	0,532 „
	257°	0,554 „			
	310°	0,556 „			

Stromliefernder Vorgang: $Ag_2SO_4 + 2NaCl \rightarrow Na_2SO_4 + 2AgCl$, EMK berechnet aus der Wärmetönung nach Thomsen 0,535 Volt, nach Berthelot 0,515 Volt.

Kette: $+ Cd \mid CdSO_4 \mid Li_2SO_4 \mid LiCl \mid CdCl_2 \mid Cd -$

Elektrolyte aufeinandergepreßt.

Temp.	EMK
235°	0,406 Volt
125°	0,419 „

Stromliefernder Vorgang: $CdSO_4 + 2LiCl \rightarrow CdCl_2 + Li_2SO_4$, EMK berechnet aus der Wärmetönung nach Thomsen 0,395 Volt, nach Berthelot 0,422 Volt.

Kette: $- Pb \mid PbCl_2 \mid SrCl_2 \mid SrF_2 \mid PbF_2 \mid Pb +$

Temp.	EMK
260°	0,300 Volt
210°	0,304 „
160°	0,290 „

Stromliefernder Vorgang: $PbF_2 + SrCl_2 \rightarrow SrF_2 + PbCl_2$, EMK berechnet aus der Wärmetönung nach Petersen und Guntz 0,315 Volt, nach Berthelot 0,377 Volt.

Kette: $+ Pb \mid PbCl_2 \mid KCl \mid KF \mid PbCl_2 \mid Pb -$

EMK bei 310° 0,231 Volt.

Stromliefernder Vorgang: $PbCl_2 + 2KF \rightarrow PbF_2 + 2KCl$, EMK berechnet nach Petersen und Guntz 0,210 Volt, nach Berthelot 0,024 Volt.

Ketten mit „Zwischensalzen“.[1] — Die Zwischensalze nehmen am stromliefernden Umsatz keinen Anteil. Sie sind im folgenden durch Klammern gekennzeichnet.

a) Kette:

$- Ag \mid AgCl \mid (LiCl) \mid NaCl \mid Na_2SO_4 \mid (Li_2SO_4) \mid Ag_2SO_4 \mid Ag +$

1) Vgl. Jahrb. Elch. **15**. 370 (1908).

Digitized by Google

EMK bei 210° 0,521 Volt; 247° 0,532 Volt; 271° 0,525 Volt.
Stromliefernder Vorgang: $Ag_2SO_4 + 2NaCl \rightarrow 2AgCl + Na_2SO_4$.
Durch Änderung der Elektrolyt-Reihenfolge ergibt sich:

b) Kette:

— Ag | AgCl | (NaCl) | LiCl | Li_2SO_4 | (Na_2SO_4) | Ag_2SO_4 | Ag +

EMK bei 210° 0,694 Volt; 269° 0,695 Volt; 310° 0,695 Volt.
Stromliefernder Vorgang: $Ag_2SO_4 + 2LiCl \rightarrow 2AgCl + Li_2SO_4$.

Die beiden nachfolgenden Ketten, die sich ebenfalls nur durch die Reihenfolge der mittleren Elektrolyte unterscheiden, zeigen versch. Stromrichtung:

a) Kette: — Pb | $PbCl_2$ | (KCl) | $SrCl_2$ | SrF_2 | (KF) | PbF_2 | Pb +
EMK bei 283° 0,255 Volt.
Stromliefernder Vorgang: $PbF_2 + SrCl_2 \rightarrow PbCl_2 + SrF_2$.

b) Kette: + Pb | $PbCl_2$ | ($SrCl_2$) | KCl | (KF) | SrF_2 | PbF_2 | Pb —
EMK bei 279° 0,223 Volt.

Zur Messung von Umsetzungen zwischen Salzen unedler Metalle können ebenfalls Ketten mit Ag-Elektroden unter Zwischenschaltung geeigneter Ag-Salze verwandt werden, z. B. für die Umsetzung: $BaCl_2 + 2KF \rightarrow BaF_2 + 2KCl$
die Kette: + Ag | AgCl | KCl | KF | BaF_2 | $BaCl_2$ | AgCl | Ag —
EMK bei 210° 0,306 Volt; bei 305° 0,310 Volt;
für die Umsetzung: $SrCl_2 + 2KF \rightarrow SrF_2 + 2KCl$
die Kette: + Ag | AgCl | KCl | KF | SrF_2 | $SrCl_2$ | AgCl | Ag —
EMK bei 210° 0,429 Volt; bei 310° 0,444 Volt.

Elektrokapillarität. — I. Traube (Kohäsionskräfte und elektrische Kräfte. Beitrag zum Problem der Berührungselektrizität[1]) hat theoretische Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen dem elektrochem. Verhalten der Metalle sowie der Kohle und ihren Kohäsionskräften angestellt. Im vorliegenden Zusammenhang kann auf dieselben nur verwiesen werden.

Girard (Die Rolle der Kontaktelektrisierung für die Elektrolytdurchlässigkeit der Membrane[2]) erklärt seine früheren[3] Beobachtungen über die Änderung der EMKK von Konz-ketten bei Einfügung von Membranen zwischen die Lsgg. der beiden Halbelemente auf Grund der Erscheinung der Kontaktelektrisierung elektrolytdurchströmter Kapillaren. Die Membrane sind als Kapillarenbündel aufzufassen. Dementsprechend laden sich ihre Wände in

1) Berl. Ber. **42**. 1594.
2) C. r. **148**. 1047.
3) Ib. **146**. 927; Jahrb. Elch. **15**. 382 (1908).

Digitized by Google

Berührung mit sauren Lsgg. pos., mit alkalischen Lsgg. neg. auf. Es bildet sich infolgedessen bei der Diffusion solcher Lsgg. an der Membran eine Filtrations-EMK aus, welche der EMK der Konzkette entgegengesetzt gerichtet ist und die Diffusion verlangsamen muß. In der Tat zeigten Diffusionsversuche, daß der Durchtritt von Säuren und Basen durch Membrane langsamer erfolgt als der Durchtritt neutraler Salze, obwohl doch bekanntlich die Diffusionskoefff. der letzteren kleiner sind. Die Hemmung der Diffusion durch Membrane ist gerade bei denjenigen Elektrolyten besonders groß, bei denen die Einschaltung einer Membran in die Konz-kette die größte Abnahme der EMK hervorruft. Vf. weist auf die Bedeutung seiner Feststellungen für die Erklärung von Permeabilitätsbeeinflussungen lebender Zellmembranen hin.

Cameron und Oettinger berichten über Messungen der elektromotorischen Kräfte, welche beim Strömen von sauren und alkalischen Lösungen durch Glaskapillaren hervorgerufen werden[1], und benutzen dabei die S. 335 erwähnten Vorstellungen von Haber und Klemensiewicz über die elektromotorische Wirksamkeit benetzter Glasoberflächen. Nach von Helmholtz besteht zwischen zwei Querschnitten einer durch eine Kapillare strömenden Fl. die EMK

$$E = \frac{P}{4\,\pi\,\eta\,\varkappa}\,(\Phi_i - \Phi_a),$$

wo P die treibende Druckdifferenz zwischen den Querschnitten, η die innere Reibung der Fl., $\varkappa$ ihr spez. Leitv. und $\Phi_i - \Phi_a$ die Potentialdifferenz zwischen Fl. und Gefäßwand ist. Letztere soll nach Messungen von Dorn den erstaunlich hohen Wert von 5 Volt besitzen, während von anderen Beobachtern kleinere Werte erhalten wurden. Die Vff. benutzten bei ihren Versuchen als strömende Fll. sowohl reines Wasser wie verd. Säuren und Alkalien ($^1/_{5000}$ bis $^1/_{1500}$ n); die Lsgg. strömten durch eine 0,65 mm weite Kapillare mit eingeschmolzenen Pt-Elektroden; der Fl-druck wurde durch eine Reguliervorrichtung konstant gehalten. Trotz erheblicher Versuchsfehler konnte bei den Versuchen mit reinem Wasser die Helmholtzsche Formel annähernd bestätigt werden.

Nach Haber und Klemensiewicz (vgl. S. 335) ist zu erwarten, daß das Potential der Fl. durch Vermehrung der $H^{\cdot}$-Ionenkonz. negativer, durch Vermehrung der $OH^{\prime}$-Ionenkonz. positiver wird. Die Messungen ergaben qualitative Bestätigung der Theorie; doch ist der Einfluß

1) Phil. Mag. [6] **18**. 568.

Digitized by Google

von Säuren und Basen erheblich größer, als die Theorie erwarten läßt. Die Potentialdifferenz zwischen Glas und Lsg. betrug bei Ggw. von Salzsäure und Essigsäure 3 bis 4 Volt; bei Ggw. von Ammoniak und Kalilauge überstieg sie meist den Wert von 5 Volt. Die Ergebnisse von Dorn wurden somit bestätigt.

Grumbach (Über die Kontaktelektrisierung[1]) zeigt, daß die Potentialdifferenz ε, die sich an der Grenze Glas | Elektrolytlsg. in einer Kapillare ausbildet, durch die Ggw. eines nichtleitenden Stoffes in der Elektrolytlsg. beeinflußt wird. Verglichen wurden eine sehr verd. wäss. Lsg. von Kaliumchlorid mit einer gleich konz. Lsg. des Salzes, die eine bestimmte Menge Phenol enthielt.

Nach der bekannten Helmholtzschen Gleichung für die EMK

$$E = k \cdot \varepsilon \frac{\varrho P}{\eta},$$

in der ϱ und η den elektrischen Wid. und die Viskosität der Lsg., E die EMK zwischen zwei versch. Querschnitten der durchströmten Röhre, P die Druckdifferenz zwischen diesen und k eine Konst. bedeuten, ergab sich $\varepsilon/\varepsilon_0$ im Mittel zu 0,79, wo ε sich auf die phenolhaltige, ε_0 auf die rein wäss. Lsg. bezieht.

In einer Abhandlung über den absoluten Nullpunkt des Potentials gelangen H. Freundlich und E. Mäkelt[2] zu einer bemerkenswerten Deutung der bekannten Versuche von Billiter[3] über die elektrische Aufladung fallender Silberteilchen in $Ag^{\cdot}$-Ion enthaltenden Elektrolyten, nach denen der absolute Nullpunkt um etwa 0,7 Volt positiver liegen soll als der sogenannte Helmholtzsche Nullpunkt. Die Versuche von Billiter konnten von den Vff. reproduziert werden. Es ergab sich in der Tat ein Umkehrpunkt für die Aufladung von Silberpulver oder Silberspiralen beim Fallen durch $Ag^{\cdot}$-Ionenlsgg., wenn deren Konz. einem Ag | $Ag^{\cdot}$-Potential von etwa + 0,2 Volt gegen die Dezinormal-Kalomelelektrode entsprach. Die weitere Unters. lehrte indessen, daß die $Ag^{\cdot}$-Ionenkonz. entgegen den Voraussetzungen Billiters keineswegs allein für den Eintritt des Ladungswechsels maßgebend ist, daß der Umkehrpunkt vielmehr durch die Ggw. von $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen sowie durch andere Ionen, namentlich durch mehrwertige und durch Farbstoffionen, stark verschoben wird. Der Sinn dieser Verschiebungen zeigt, daß die Ladungserscheinungen an fallendem Silber durchaus in die Klasse der reibungs-

1) C. r. **149**. 846.
2) Z. f. Elektroch **15**. 161.
3) Ann. Phys. **11**. 902 (1903); Z. physik. Chem. **48** 545 (1904).

Digitized by Google

elektrischen Vorgänge einzuordnen sind, wie man sie in den Strömungsströmen und in der Elektroendosmose usw. kennt. Die Doppelschicht die sich bei diesen Vorgängen an der Oberfläche des Metalles ausbildet, ist keineswegs identisch mit derjenigen der Nernstschen Theorie des elektrolytischen Lsg-drucks und verdankt nach Ansicht der Vff. einem Adsorptionspotentialsprung ihre Entstehung.

Auch die Versuche Billiters mit strömenden $Hg(CN)_2 + KCN$-Elektrolyten an Hg-Elektroden wurden wiederholt, ergaben aber keine ganz sichere Bestätigung der Ergebnisse Billiters. Da alle von Billiter benutzten Methoden außer den Tropfelektrodenversuchen, gegen die die Vff. jedoch andere Bedenken haben, auf analogen reibungselektrischen Vorgängen beruhen, gestatten sie keinen Schluß auf die Lage des absoluten Nullpotentials. Der Billitersche „Nullpunkt" dürfte aber in anderer Hinsicht eine charakteristische Bedeutung haben.

Billiter[1] hält demgegenüber an der Richtigkeit des von ihm auf verschiedensten Wegen, u. a. auch mittels Kolloidfällung, gefundenen Nullpunktes fest. Die von Freundlich und Mäkelt beobachteten bedeutenden Verschiebungen des Umkehrpunktes der Aufladung von Silberteilchen sind bei Ggw. anderer Elektrolyte, auch solcher mit Ionen von sehr versch. Bew., nicht oder nur in ganz geringem Maße wiederzufinden. Es scheint sich dabei um eine nur in ammoniakalischen Lsgg. in wesentlichem Umfange bestehende Fehlerquelle zu handeln.

Diffusionspotentiale. — G. N. Lewis und Sargent (Potentiale zwischen Flüssigkeiten[2]) haben die Planckschc Formel für das Fl-potential zwischen gleichkonzentrierten Lsgg. reiner binärer Elektrolyte

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{u_1 + v_1}{u_2 + v_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

für den Spezialfall, daß es sich um Salze desselben Kations handelt ($u_1 = u_2 = u$), einer sehr genauen experimentellen Prüfung unterzogen. Unter der Voraussetzung, daß die beiden Elektrolyte bei der Versuchskonz. gleich stark ionisiert und die Ionenbeww. von der Verd. unabhängig sind, kann man für $u + v_1 / u + v_2$ den Quotienten der Molarleitff. bei der Versuchskonz. einsetzen, und es wird

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_1}{\Lambda_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

1) Z. f. Elektroch. **15**. 439; vgl. auch die Erwiderung an Palmaer (Z. physik. Chem. **59**. 121 (1907), Z. physik. Chem. **67**. 201.

2) J. Am. Chem. Soc. **31**. 363.

Digitized by Google

Die gemessenen Ketten waren vom Typus:

$$\text{Au} \mid \begin{matrix}\text{x n Ferrocyankalium}\\ \text{y n Ferricyankalium}\end{matrix}, \text{ 0,2 n KCl} \mid \underset{E}{\text{0,2 n } KC_2H_3O_2}, \mid \begin{matrix}\text{x n Ferrocyankalium}\\ \text{y n Ferricyankalium}\end{matrix} \mid \text{Au.}$$

Wie die Vff. in einer anderen Unters.[1] gezeigt haben, ist das Potential der beiden Ferri-Ferrocyanelektroden nur von der K·-Ionkonz. des überschüssigen binären Salzes abhängig. Ist diese infolge gleicher Ionisation der Salze rechts und links identisch, so gilt dies auch für die Potentiale der beiden Oxydationselektroden, und die meßbare EMK der Kette stammt ausschließlich von dem Fl-potential *E*. Falls die Ionisationsgrade nicht genau gleich sind, ist hierfür eine kleine, nach der erwähnten Unters. der Vff. berechenbare Korrektur anzubringen. Die nachfolgende Übersichtstabelle lehrt, daß die

Temp. 25° .	*E* beob.	*E* ber.
0,2 n KCl — 0,2 n $KC_2H_3O_2$	— 0,0080 Volt	— 0,0082 Volt
0,1 n KCl — 0,1 n $KC_2H_3O_2$	— 0,0074	— 0,0077
0,2 n KCl — 0,2 n KOH	+ 0,0170	+ 0,0168
0,1 n KCl — 0,1 n KOH	+ 0,0165	+ 0,0165
0,2 n KCl — 0,2 n KBr	+ 0,0004	+ 0,0004
0,2 n NaCl — 0,2 n NaOH	+ 0,0192 ± 0,0003	+ 0,0187

Das Vorzeichen bezieht sich auf die rechte Elektrode.

Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten EMK-Werten im Mittel nur etwa 0,1 Millivolt betragen. Die Leitff. der untersuchten Lsgg. wurden sorgfältig neu bestimmt.

Elektrodenpotentiale. Metalle. — Schoch (Die elektromotorische Kraft von Nickel und der Einfluß von okkludiertem Wasserstoff[2]) hat das Potential von Nickelelektroden versch. Herstellungsart in 1 n $NiSO_4$ unter sorgfältigem Ausschluß von Wasserstoff und Sauerstoff gegen die Normal-Kalomelelektrode gemessen. Es wurde mit geringen Schwankungen das Potential — 0,48 Volt gefunden; dasselbe konnte von beiden Seiten erreicht werden und dürfte dem wahren Gleichgewichtspotential des Nickels innerhalb ± 5 Millivolt entsprechen. Der Wert läßt sich mit käuflichem oder auch mit elektrolytischem Nickel leicht reproduzieren, wenn letzteres lange genug an der Luft gelegen hat, bis aller Wasserstoff entwichen ist. Ggw. von Wasserstoff negativiert das Nickelpotential, unter Umständen bis etwa — 0,875 Volt; so dürfte auch der von Muthmann und Fraunberger[3] gefundene Wert (— 0,88 Volt) zu erklären sein.

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 355; vgl. Jahrb. Elch. **16**. 324 (1909).
2) Am. Chem. J. **41**. 208.
3) Sitzungsb Bayr. Akad. Wiss. **34**. 201 (1904); Jahrb. Elch. **11**. 363 (1904).

Digitized by Google

Fein verteiltes Nickel zeigt ebenfalls ein etwas negativeres Potential, nämlich etwa — 0,52 Volt. Vgl. auch den Abschnitt Polarisation und Zersetzungsspannung.

J. F. Spencer und Margaret Le Pla berichten über eine Elektrode zur Messung der Konzentration der CO_3''-Ionen und den Zustand des Silberkarbonats in Lösung.[1] Es wurde das Potential von Ag-Elektroden in Ag_2CO_3-gesättigten Na_2CO_3-Lsgg. bei 25° gegen die 0,1 n-Kalomelelektrode gemessen (vgl. Tab.) und das Normalpotential derartiger, bezüglich des CO_3''-Ions reversibler Elektroden (2. Art) berechnet.

	Äqu. Na_2CO_3 im l	S. u. Le P. ε Volt	Rückber. ε' Volt
1	0,4898	+ 0,7716	+ 0,1530
2	0,2004	0,7836	0,1650
3	0,1000	0,7926	0,1740
4	0,0489	0,8029	0,1843
5	0,0200	0,8121	0,1935
6	0,0050	0,8224	0,2038
7	0	0,8896	0,2710

Die Werte ε sind der Tabelle der Vff. entnommen; sie bedeuten nach einer Privatmitteilung von Spencer „absolute" Potentiale und sind aus den gemessenen EMK-Werten unter der Annahme berechnet, daß das absolute Potential der 0,1 n-Kalomelelektrode + 0,6186 Volt beträgt. Auf Grund dieser Angabe sind die unmittelbar gemessenen EMKK ε' zurückberechnet.

Zur Berechnung des für die Konz. $[CO_3''] = 1$ Mol/l gültigen Normalpotentials ermitteln die Vff. mit Hilfe der in der Literatur vorliegenden Ionisations- und Hydrolysengrade von Sodalsgg. die CO_3''-Konzz. der obigen Lsgg. 1 bis 6. Die in der Originaltabelle für $[CO_3'']$ angeführten Werte sind sämtlich (abgesehen von einigen kleineren Rechenfehlern) das Doppelte des wahren Betrages, sind also irrtümlicherweise Äqu-zahlen. Infolgedessen folgt für das Normalpotential ε_0 ein falscher Wert. Bei richtiger Rechnungsweise erhält man als Mittel der Versuche 1 bis 6 in der Potentialzählung der Vff. $\varepsilon_0 = +$ 0,746 Volt, gegen die 0,1 n-Kalomelelektrode gezählt $\varepsilon_0' = +$ 0,127 Volt. Setzt man das Wasserstoffpotential der 0,1 n Kalomelelektrode bei 25° zu + 0,377 Volt, so folgt also für das Potential einer Ag | Ag_2CO_3-Elektrode in der Wasserstoffzählung

1) Z. anorg. Chem. 65. 10.

Digitized by Google

$$\varepsilon_h = +0{,}464 - \frac{0{,}05909}{2} \log [CO_3''] \text{ Volt bei } 25^0.$$

Die Vff. dehnen ihre Messungen auch auf Silbernitrat enthaltende Lsgg. aus und benutzen die gefundenen EMK-Werte zur Berechnung der $Ag^{\cdot}$- und CO_3''-Ionenkonzz. Ag_2CO_3- ges. Lsgg. unter Zugrundelegung der Normalpotentiale von $Ag^{\cdot}$ und CO_3''. Die so errechneten Werte von $[Ag^{\cdot}]$ und $[CO_3'']$ werden zur Ausmittelung des Lsl-produktes

$$L = [Ag^{\cdot}]^2 [CO_3'']$$

verwandt. Offenbar ist es den Vff. entgangen, daß diese Messungen bezüglich des Wertes von L nichts Neues mehr ergeben können, indem L, wie bekannt, bereits aus den Normalpotentialen von $Ag^{\cdot}$ und CO_3'' nach

$$\frac{2 \cdot (\varepsilon^0_{CO_3''} - \varepsilon^0_{Ag^{\cdot}})}{0{,}05909} = \log L$$

folgt. Setzt man $\varepsilon^0_{CO_3''}$ nach obigem $+0{,}464$ Volt, $\varepsilon^0_{Ag^{\cdot}} = +0{,}800$ Volt (Lewis), so wird

$$L = [Ag^{\cdot}]^2 [CO_3''] = 4{,}2 \cdot 10^{-12} \text{ bei } 25^0.$$

Aus der Messung 7 folgt, daß Ag_2CO_3 in rein wässeriger Lsg. fast völlig hydrolytisch gespalten ist. Die quantitativen Berechnungen der Vff. für diese Lsg. bedürfen ebenfalls Korrektur.

Gase. — R. Lorenz setzt in Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern seine Unterss. über die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode fort.[1] Bei der Aufnahme von Polarisations-Entladungskurven an Pb-Anoden[2] in Schwefelsäure wurde eine große Reihe von Knick- und Haltepunkten beobachtet, von denen die meisten mit den von Streintz für Blei-Sauerstoffverbindungen beobachteten Potentialen nahe übereinstimmen. Auch Cadmiumelektroden[3] in n-Kalilauge erwiesen sich als formierbar. Die potentialbestimmenden Oxyde und Hydroxyde wurden bisher nicht identifiziert. Sehr zahlreiche Haltepunkte konnten an Platinanoden in maximaler Schwefelsäure aufgefunden werden. Gegen eine H_2-Elektrode in der gleichen Lsg. gemessen, ergeben sich u. a. die folgenden Haltepotentiale, die als sicher bestimmt gelten dürfen:

1,3 Volt	0,64 Volt	0,12 Volt
1,05 „	0,57 „	0,05 „
0,97 „ (?)	0,43 „	0,008 „
0,94 „	0,27 „	
0,74 „		

1) Vgl. Jahrb. Elch. **15**. 399 (1908).
2) Lorenz und Lauber, Z. f. Elektroch. **15**. 157 (2. Mitteilung).
3) Ib. **15**. 206 (3. Mitteilung).

Digitized by Google

Um die elektrochem. Bedeutung dieser Haltepotentiale zu ermitteln, bestimmten Lorenz und Spielmann[1] die Potentiale versch. Platinoxyd- und Platinhydroxyd-Elektroden. Die EMK-Messung an Ketten mit Platinoxydelektroden bereitete wider Erwarten sehr große Schwierigkeiten. Es wurden Pt-Elektroden mit versch. Oxydhydraten oder Salzen des Platins dicht bedeckt. Als Elektrolyt dienten 1 n Schwefelsäure, 1 n Essigsäure oder konz. Lsgg. der Pt-Salze, als Vergleichselektrode die Pt-Wasserstoffelektrode in 1 n H_2SO_4. Die EMK-Messungen wurden nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode ausgeführt. Sie lieferten meist ziemlich schwankende Ergebnisse, die aber zum Teil trotz der Verschiedenartigkeit der zum Aufbau der Elektroden benutzten Stoffe, nämlich $PtO_2 \cdot 4H_2O$, $PtO_2 \cdot 3H_2O$, $PtO_2 \cdot 2H_2O$, $PtO \cdot H_2O$ (nach Wöhler dargestellt) und basisches Platinsulfat, verhältnismäßig nahe beieinander lagen. Die Vff. vermuten daher, daß diese Versuche sämtlich durch eine gemeinsame Störung beeinflußt wurden. Schärfere Ergebnisse wurden bei der Aufnahme von Entladungskurven an Platinoxydelektroden erhalten. Die Oxydhydrate wurden in kleine löffelartige Vertiefungen der Pt-Elektroden gepreßt; letztere mußten einer Vorbehandlung zur peinlichen Entfernung allen Sauerstoffs unterzogen werden. Die Elektrode wurde mit einer Wasserstoffelektrode in schwefelsaurer Lsg. kombiniert und das so gebildete Element über einen Stromkreis mit Polarisationsgalvanometer entladen. Es wurden wiederum die oben erwähnten Pt-Oxyde gemessen. Dabei ergaben sich im ganzen 10 Haltepunkte, von denen die EMK-Werte

0,93 0,86 0,74 . 0,45 Volt

den Oxydhydraten

$PtO_2 \cdot 4H_2O$ $PtO_2 \cdot 3H_2O$ $PtO_2 \cdot 2H_2O$ $PtO \cdot 2H_2O$

mit Sicherheit entsprechen sollen. Die Deutung der übrigen Haltepunkte

0,63 0,53 0,34 0,25 0,15 0,05 Volt

wird nach Ansicht der Vff. durch die Annahme einer Anzahl weiterer Oxydhydrate zwanglos ermöglicht. Die bei der Entladung der Platinoxyde gefundenen Haltepunkte stimmen im allgemeinen mit den von Lorenz und Lauber bei der Polarisationsentladung des Platins gefundenen Haltepunkten überein, ein Befund, der zugunsten der Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode spricht. Allerdings konnten die oberhalb 0,94 Volt liegenden Haltepunkte der Polarisationsentladungen

1) Z. f. Elektroch. **15**. 293 und 349 (4. und 5. Mitteilung).

Digitized by Google

bei der Entladung der Platinoxyde bisher noch nicht wiedergefunden werden; für die Aufklärung der Vorgänge in der Knallgaskette sind aber gerade die oberhalb 0,94 Volt liegenden Vorgänge von besonderer Bedeutung. Immerhin hält es Lorenz[1] auf Grund der Erfahrungen bei den tiefer gelegenen Haltepunkten für wahrscheinlich, daß auch den höheren Haltepunkten bestimmte Oxyde entsprechen. Bei der Messung der Stromdurchgangskurve oder Zers-spannungskurve an Pt-Elektroden wurden zwei noch höhere, bei 1,65 und 1,95 Volt gelegene Knickpunkte („Formationspunkte") gefunden, die ebenfalls auf Bildung bestimmter Oxyde deuten sollen.

In enger Beziehung zu der Anschauung von Lorenz über die elektromotorische Wirksamkeit der O_2-Elektroden stehen die Ansichten von F. Foerster über das elektromotorische Verhalten des Sauerstoffs[2] (vgl. auch den Abschnitt „Polarisation"). Das stetige Abklingen von platinierten Platinelektroden oder Elektroden aus Iridiumschwarz, die durch anodische Polarisation mit Sauerstoff beladen sind, bis zu gewissen, bei Pt und Ir versch., stabilen Potentialwerten, ist dahin zu deuten, daß während der anodischen O_2-Entw. labile Primäroxyde, analog dem NiO_2, aus Platin und Iridium entstehen, die sich in dem fein verteilten Metall homogen lösen und freiwillig in O_2 und beständigere Oxyde zerfallen. Ihre jeweilige Konz. in der metallischen Phase bestimmt dann das Potential der Elektrode.

Oxydationspotentiale. — Poma berichtet über die Konstitution salzsaurer Cupro-Cuprilösungen[3] auf Grund von EMK-Messungen an Ketten vom Typus:

$$Pt \left| \begin{matrix} CuCl_2 \\ CuCl \end{matrix}, HCl \right| 1\text{ n } KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

bei 25°. Nach Bodländer und Storbeck[4] ist das Normalpotential von Cupro-Cuprisalz gegen die Wasserstoffelektrode + 0,204 Volt, somit bezogen auf die Kalomelelektrode — 0,079 Volt. Mit Hilfe dieses Wertes sind in der folgenden Tabelle die Quotienten $[Cu^{\cdot\cdot}]/[Cu^{\cdot}]$ aus den gemessenen EMK-Werten nach der Nernstschen Formel berechnet.

---

1) Z. f. Elektroch. **15**. 661 (6. Mitteilung, nach Versuchen von Spielmann und Konstantinow).

2) Z. physik. Chem. **69**. 236.

3) Atti R. Accad. Lincei [5] **18**. I, 192.

4) Z. anorg. Chem. **31**. 458 (1902).

Digitized by Google

HCl n	$[Cu^I]$	$[Cu^{II}]$	$E^*)$ Volt	$[Cu^{II}]/[Cu^I]$	$[Cu^{..}]/[Cu^{.}]$ ber. aus E
1	0,1016	0,1001	+ 0,1489	0,995	7145
1	0,1254	0,2002	0,1673	1,594	14930
1	0,1449	0,3003	0,1841	2,071	28120
1	0,1703	0,4004	0,1920	2,350	30840
1	0,1919	0,5005	0,2033	2,600	60960
2	0,2886	0,1880	0,1770	0,654	16560
2	0,3035	0,2350	0,1821	0,775	20180
2	0,3218	0,2820	0,1895	0,873	27000
4	0,7884	0,0473	0,1622	0,060	9290
4	0,8476	0,1894	0,1927	0,223	30620
4	0,8673	0,2367	0,2015	0,275	43060
4	0,9646	0,4734	0,2462	0,495	246600

*) In allen Fällen war das Vorzeichen der Cu^{II}-Cu^I-Elektrode pos.

Das Verhältnis der Ionenkonzz. $[Cu^{..}]/[Cu^{.}]$ ist also sehr viel größer als das der analytischen Konzz. von Cupri- und Cuprosalz. Bei Berücksichtigung des Diffusionspotentials an der Berührungsstelle der sauren Elektrolytlsg. und der KCl-Lsg. würden die Werte der letzten Spalte noch größer werden. Vf. folgert, daß die $Cu^{.}$-Ionen weitgehend durch Bildung komplexer Cuproionen in den salzsauren Lsgg. beseitigt sind, während die $Cu^{..}$-Ionen als solche bestehen bleiben. In der Tat zeigten Überführungsversuche an salzsauren Lsgg., daß Cu^{II} zur Kathode, Cu^I hingegen zur Anode wandert.

Über Unterss. von Allmand an Cupri-Cuproelektroden ist auf S. 309 berichtet worden.

Wo. Haehnel (Über das Oxydationspotential des Braunsteins[1]) hat mittels elektrischer und gleichgewichtschem. Messungen den Wert des Oxydationspotentials $MnO_2 \rightarrow Mn^{..}$ mit leidlicher Annäherung bestimmt. Die Kurve der Zersetzungsspannungen von $MnSO_4$-Lsgg. wechselnder $H^{.}$-Ionen-(H_2SO_4-)Konz. an Pt-Elektroden zeigt bei derjenigen Spannung, bei der sich ein brauner Niederschlag bildet, einen steilen Anstieg, sinkt alsdann, um erst wieder bei eintretender Gasentw. anzusteigen. Nimmt man an, daß sich beim ersten Anstieg MnO_2 abscheidet, so berechnen sich aus den beobachteten Potentialen ε_h nach

$$\varepsilon_h^0 = \varepsilon_h - \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[H^{.}]^4}{[Mn^{..}]}$$

1) Z. f. Elektroch. **15**. 834; Dissertation Breslau 1910.

Digitized by Google

folgende Werte für das Normalpotential ε_h^0 des Vorganges

$$MnO_2 + 4\,H^{\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O + 2\,\oplus$$

$[H^{\cdot}]$	$[Mn^{\cdot\cdot}]$	ε_h Volt	ε_h^0 Volt
0,1588	0,1325	+ 1,00	+ 1,367
0,7940	0,1325	1,05	1,335
1,2704	0,1325	1,05	1,387
3,1760	0,1325	1,10	1,314

ε_h^0 dürfte somit bei etwa + 1,35 Volt liegen. Versuche, den Wert von ε_h^0 auch auf chem. Wege aus den Gleichgewichten der Rkk.

$$MnO_2 + 4\,H^{\cdot} + 2\,J' \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O + J_2$$

$$MnO_2 + 4\,H^{\cdot} + 2\,Br' \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O + Br_2$$

zu bestimmen, führten zu keinem genauen Ergebnis. Um einer allzu weitgehenden rechtsseitigen Verschiebung der Gleichgewichte (Jodabscheidung!) vorzubeugen, wurde die Konz. an J' und Br' sehr klein gehalten, indem man diese Ionen in Form ihrer schwerlsl. Silbersalze anwandte. Es stellte sich jedoch heraus, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen neben den obigen Rkk. auch die Bildung von Jodat bzw. Bromat eintritt und daß sich das Gleichgewicht dieser Rkk. nur sehr unregelmäßig und langsam einstellt. Eine kritische Betrachtung der Gleichgewichtsbeobachtungen macht es unter Berücksichtigung des bekannten Jod- bzw. Brom-Normalpotentials wahrscheinlich, daß das MnO_2-Potential $> + 1{,}2$ Volt ist.

Auch zur Ermittlung des Gleichgewichtes

$$MnO_2 + 4\,HCl \rightleftarrows Cl_2 + MnCl_2 + 2\,H_2O$$

wurden einige Versuche angestellt, die jedoch nur orientierenden Charakter haben. Es wurde Chlor-Gas in $MnCl_2$-Lsgg. wechselnder $H^{\cdot}$-Ionenkonz eingeleitet, wobei — kleine Werte von $[H^{\cdot}]$ vorausgesetzt — das Ausfallen von MnO_2 zu beobachten ist, und annähernd diejenige $H^{\cdot}$-Ionenkonz. ermittelt, in der die Fällung eben nicht mehr eintritt. Eine 0,2202 n $MnCl_2$-Lsg., die 0,368 Mol/l Monochloressigsäure + 0,056 Mol/l Natriummonochloracetat enthielt, gab beim Einleiten von Cl_2 noch einen schwachen Niederschlag, während bei Ggw. von 0,379 Mol/l Monochloressigsäure + 0,045 Mol/l Natriummonochloracetat die Fällung ausblieb. Unter Zugrundelegung der so definierten Konz-verhältnisse ($[Mn^{\cdot\cdot}]$ wurde gleich der Konz. des aufgelösten $MnCl_2$ gesetzt) und des Chlor-Normalpotentials berechnet sich das Mangansuperoxyd-Normalpotential zu ε_h^0 = etwa + 1,58 Volt, welcher Wert jedoch infolge gewisser vereinfachenden Annahmen bei seiner Her-

Digitized by Google

leitung als nicht unerheblich zu hoch anzusehen ist. Vf. gelangt auf Grund seiner Unterss. zu dem Gesamtergebnis, daß das Normalpotential des Mangansuperoxyds mit großer Wahrscheinlichkeit zwischen + 1,3 und 1,4 Volt liegt.

Das Potential der Ferro-Ferricyanid-Elektroden[1] bildet den Gegenstand einer in mehrfacher Hinsicht bemerkenswerten Abhandlung von G. N. Lewis und Sargent. Unangreifbare Elektroden, am besten solche aus Gold, nehmen in KCl-Lsgg., denen Ferro- und Ferricyankalium zugesetzt ist, wohl definierte, während mehrerer Stunden konstante und bis auf 0,1 oder 0,2 Millivolt reproduzierbare Potentiale an. Die gemessenen Ketten waren vom Typus

$$\underset{+}{\mathrm{Au}} \mid \underset{\text{x norm.}}{\mathrm{KCl}},\ \underset{\text{y norm.}}{\mathrm{K_4Fe^{II}(CN)_6}},\ \underset{\text{z norm.}}{\mathrm{K_3Fe^{III}(CN)_6}} \mid \underset{\text{1 norm.}}{\mathrm{KCl}},\ \mathrm{HgCl_2} \mid \underset{-}{\mathrm{Hg}}$$

Als Ausgangslsgg. dienten

o . . . . 0,408 molar $K_4Fe^{II}(CN)_6$

i . . . . 0,542 molar $K_3Fe^{III}(CN)_6$,

die in wechselnden Mengen zu 100 ccm KCl-Lsg. zugesetzt wurden. Die EMK-Messungen wurden bei 25° ausgeführt.

Nr.	Konz. KCl n	ccm o auf 100 ccm KCl	ccm i auf 100 ccm KCl	E Volt
1	0,8	0,25	0,25	0,1855
2	0,4	0,25	0,25	0,1690
3	0,4	0,25	0,75	0,1970
4	0,2	0,25	0,25	0,1538
5	0,2	0,375	0,375	0,1539
6	0,2	0,50	0,50	0,1540
7	0,2	0,125	0,375	0,1820
8	0,2	0,25	0,50	0,1719
9	0,2	0,25	0,75	0,1824
10	0,2	0,50	0,25	0,1362
11	0,1	0,25	0,25	0,1409
12	0,1	0,25	0,75	0,1694
13	0,05	0,25	0,25	0,1293
14	0,05	0,25	0,75	0,1587

Aus diesen Messungen lassen sich einige Schlüsse bezüglich der Ionisation der beiden Komplexsalze ziehen. Setzt man für die Lsgg. der beiden Komplexionen die Gesetze der verd. Lsgg. voraus, so ist die Differenz der EMK-Werte zweier Messungen

$$E' - E'' = \frac{RT}{F}\left(\ln \frac{\alpha_i' C_i'}{\alpha_0' C_0'} - \ln \frac{\alpha_i'' C_i''}{\alpha_0'' C_0''}\right),$$

wo α die Ionisationsgrade und C die Konzz. der Salze bedeuten.

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 355.

Digitized by Google

Einer bekannten Regel von Noyes zufolge soll die Ionisation jedes der K·-Salze nur von der Konz. der anwesenden K·-Ionen abhängen. Im vorliegenden Falle ist die Konz. des KCl-Zusatzes für die K·-Ionenkonz. maßgebend. Somit müßte für Lsgg. mit gleichem KCl-Zusatz $\alpha_i' = \alpha_i''$ und $\alpha_0' = \alpha_0''$ und mithin

$$E' - E'' = \frac{RT}{F}\left(\ln\frac{C_i'}{C_0'} - \ln\frac{C_i''}{C_0''}\right)$$

sein. Die Messungen bestätigen dies in der Tat mit einer mittleren Abweichung von nur 0,14 Millivolt. Insbesondere sind die EMK-Werte der Ketten 4, 5 und 6, wie zu erwarten, nahezu identisch. Dies ist die schärfste Prüfung, der die Noyessche Regel bisher unterzogen worden ist. Die Ionisation der beiden Komplexsalze in den untersuchten Lsgg. dürfte nur sehr unvollständig sein. So läßt sich auf Grund gewisser Schätzungen herleiten, daß die Bildung von $Fe(CN)_6''''$ bei Ggw. von 0,8 n KCl zu kaum mehr als 2 bis 3 % erfolgt. Da die Leitf. des Salzes auf weit höhere Ionisationsgrade deutet, müssen Stufenionen in seinen Lsgg. eine erhebliche Rolle spielen.

Die Ketten:

a)	Unangreifbare Elektrode	0,2 n KCl; 0,25 ccm o, 0,75 ccm i auf 100 ccm	0,2 n KCl, Hg_2Cl_2 | Hg
b)	Unangreifbare Elektrode	0,05 n KCl; 0,25 ccm o, 0,75 ccm i auf 100 ccm	0,2 n KCl, Hg_2Cl_2 | Hg

wurden zwischen 18 und 40° gemessen:

a) . . . . $E = 0{,}1176 - 0{,}00229\,(t - 25)$ Volt
b) . . . . $E = 0{,}1221 - 0{,}00230\,(t - 25)$ „

Aus dem Temp-koeff. folgt nach dem zweiten Hauptsatz für die Wärmetönung des stromliefernden Vorganges

$$Hg + Cl' + Fe^{III}(CN)_6''' \rightarrow HgCl + Fe^{II}(CN)_6''''$$

18500 bzw. 18600 cal., während sich aus thermochem. Werten der wahrscheinlich ungenauere Wert 17600 cal. ergibt.

Die Vff. äußern sich im Anschluß an die obigen Unterss. über gewisse Vorsichtsmaßregeln, die beim Aufbau von Kalomelelektroden zweckmäßig innezuhalten sind.

Über Messungen, die Abegg und Neustadt an Oxydations-Reduktionsketten mit nichtwäss. Elektrolytlsgg. ausgeführt haben, wird S. 312 berichtet.

Konzentrationsketten. — Eine Abhandlung von Hulett und de Lury über die Reduktion von Cadmium durch Queck-

Digitized by Google

silber und die elektromotorische Kraft von Cadmium-amalgamen[1] ist von Wichtigkeit für die Beurteilung der gegenseitigen elektrochem. Stellung von Cadmium und Quecksilber und bietet außerdem erhebliches experimentelles Interesse, da die Störungen, die sich meist bei elektromotorischen Messungen an Cd-Amalgamen infolge des Zutritts von Sauerstoff ergeben, durch eine einfache und sinnreiche Versuchsanordnung ausgeschlossen wurden. Zahlreiche Ketten vom Typus (Temp. 25°):

$$\text{Cd-Amalgam}_{\text{flüssig + fest}} \;\Big|\; CdSO_4\text{-Lsg.} \;\Big|\; \text{Cd-Amalgam}_{\text{flüssig}}\ \text{C Teile Cd auf 100 Teile Hg}$$

wurden gemessen. Als Bezugselektrode diente stets zweiphasiges Amalgam. Bekanntlich sind Amalgame mit 6 bis 13 Gew.-Proz. Cd zweiphasige, flüssig-feste Gemenge, die in Berührung mit einer $Cd^{\cdot\cdot}$-Ionenlsg. sämtlich das gleiche Potential aufweisen. Die genaue Zus. der bei 25° mit festem Amalgam im Gleichgewicht befindlichen flüssigen Phase wurde zu 5,573 Gew.-Proz., ihre Dichte zu 13,1967 bei 25° ermittelt. Die Dichte eines p-proz. flüssigen Amalgams läßt sich nach der Formel $d = 13{,}5340 - 0{,}0606\,p$ angeben. Die weiter unten folgenden Konz-angaben bedeuten Gewichtsteile Cd auf Gewichtsteile Hg. In dieser Zählung ergibt sich die Konz. des gesättigten Amalgams zu 5,902 Teile Cd/100 Teile Hg.

Die Reproduzierbarkeit des Potentials der zweiphasigen Vergleichselektrode ist eine vorzügliche; zwei derartige Elektroden (mit 7 und 10 % Cd) wiesen, gegeneinander geschaltet, höchstens eine Potentialdifferenz von etwa $^1/_{1000}$ Millivolt auf. Die Messungen erstrecken sich auf Amalgame bis zur Verd. 1 Teil Cd : 10^8 Teile Hg.

Konzentration C	EMK gefunden Volt	EMK berechnet Volt
5,902/100	0,000000	—
4/100	0,005366	0,005580
2/100	0,014445	0,014480
1/100	0,023375	0,023380
$1/10^3$	0,052940	(0,052940)
$1/10^4$	0,082540	0,082500
$1/10^5$	0,112100	0,112060
$1/10^6$	0,141600	0,141620
$1/10^7$	0,173200	0,171180
$1/10^8$	0,22	0,200740

1) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1805.

Digitized by Google

Berechnet man aus dem für $C = 1/10^3$ gefundenen EMK-Werte unter der Annahme, daß für die Amalgame die Gesetze der verd. Lsgg. gelten, nach der Nernstschen Formel die übrigen EMK-Werte, so ergeben sich die Zahlen der letzten Spalte. Der Vergleich mit den beobachteten Werten zeigt, daß oberhalb $C = 1/100$ die gefundenen EMKK zu klein sind; hierfür sollen spätere Versuche Aufklärung bringen. In dem großen Konz-bereiche 1/100 bis $1/10^6$ findet man vorzüglichen Anschluß an die Berechnung. Die Messungen für die beiden äußersten Verdd. ergaben keine ganz sicheren Werte mehr; die Beobachtungen deuten darauf hin, daß in diesen Fällen allmählich eine Abgabe von Cd an die Lsg. stattfand, die nach Ansicht der Vff. mit Rücksicht auf den völligen Ausschluß von Sauerstoff nur durch die Reduktion geringer Mengen von Quecksilberion in der Lsg. zu erklären ist. Da anderseits das Potential von reinem Quecksilber gegen die Vergleichselektrode einen zeitlichen Gang im entgegengesetzten Sinne zeigte, ist zu folgern, daß umgekehrt reines Hg geringe Mengen von Cd aus $CdSO_4$-Lsgg. zu reduzieren vermag und die Reduktion des Hg durch Cd kein ganz vollständig verlaufender, bei einem definierten Gleichgewicht haltmachender Vorgang ist. — Bezüglich der Bereitung der Amalgame und der Maßnahmen zum Ausschluß des Sauerstoffs muß auf das Original verwiesen werden.

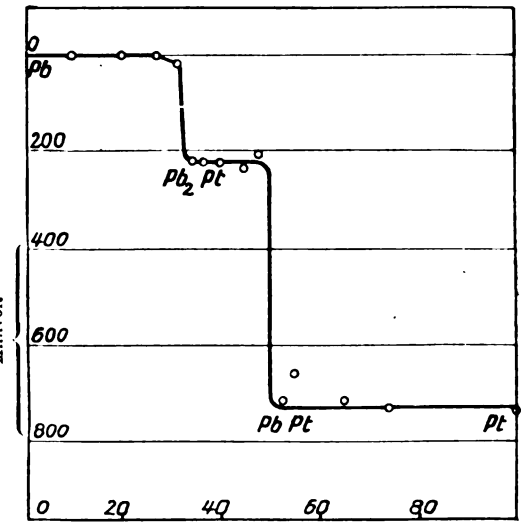


Fig. 13.

Puschin und Laschtschenko gewinnen einen Einblick in die Natur der Platin-Bleilegierungen[1] durch EMK-Messungen an Ketten vom Typus

$$Pb \mid 1\,n\ Pb(NO_3)_2 \mid Pb\,Pt_x.$$

Aus der Kurve der EMK-Werte (vgl. Fig. 13) folgt deutlich die Existenz zweier Platinide, des Halbplatinids Pb_2Pt und des

1) Z. anorg. Chem. **62**. 34 und J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 23.

Digitized by Google

Monoplatinids PbPt. Über eine dritte, von Doerinckel[1] aus der Schmelzkurve gefolgerte, Pt-reichere Verb. des Pb läßt sich auf Grund der EMK-Kurve nichts Bestimmtes sagen.

Laurie hat die elektromotorische Kraft von Jodkonzentrationsketten, deren eine Elektrode an Jod gesättigt ist[2], gemessen und benutzt seine Messungsergebnisse zu Berechnungen über den Komplexzustand jodgesättigter (25°) KJ-Lsgg. Die gemessenen Ketten waren vom Typus

(Unangreifbare Elektrode)	KJ, x norm.	J_2 0,0005 norm.	KJ x norm.	KJ, J_2 ges. x norm.	(Unangreifbare Elektrode).

Um den Einfluß der Fl-potentiale auf die Gesamt-EMK der Ketten zu ermitteln, wurden die gleichen Ketten auch unter Zwischenschaltung von 10 n NH_4NO_3-Lsg. an Stelle der mittleren Jodkaliumlsg. gemessen. Der Komplexzustand der bezüglich des Jods verd. Elektrodenlsg. wurde aus der Jakowkinschen Gleichgewichtskonst. von KJ_3 rechnerisch ermittelt, die Konz. des freien Jods an der rechten Elektrode gleich der Sättigungskonz. von Jod in reinem Wasser gesetzt. Somit konnte aus den EMK-Werten die Konz. der einfachen Jodionen [J′] der jodgesättigten Jodkaliumlsgg. berechnet werden.

KJ-Konz. x	EMK Volt	Korrektur für Fl.-Pot.	[J′] an der J_2-ges. Elektrode	Gesamtkonz. an freiem KJ [KJ] + [J′]
0,025	0,0640	+ 0,0030	0,0117	0,0127
0,05	0,0728	+ 0,0034	0,0226	0,025
0,115	0,0830	+ 0,0039	0,05	0,056
0,0344	0,0987	+ 0,0044	0,135	0,157
0,5	0,1040	+ 0,0046	0,184	0,22
0,7	0,1099	+ 0,0056	0,23	0,273
0,85	0,1136	+ 0,0064	0,256	0,307
1,0	0,1172	+ 0,0068*	0,264	0,317

*) Druckfehler?

Die Werte der letzten Spalte sind aus denen der vorhergehenden mit Hilfe der Diss-grade von KJ-Lsgg. berechnet. Die Diskussion dieser und einiger weiterer Messungen führt zu dem Ergebnis, daß in jodgesättigten Lsgg. von KJ bis zur Konz. 1 n des letzteren keine höheren Polyjodide als KJ_3 in merklichen Mengen auftreten; der scheinbar zu rasche Anstieg der Jodlsl. mit der KJ-Konz. beruht

1) Z. anorg. Chem. **54**. 333 (1907).
2) Z. physikal. Chem. **67**. 627.

Digitized by Google

auf einem Sinken der Zerfallskonst. von KJ_3 mit der Jodkonz., das bereits von Jakowkin festgestellt worden ist. In noch konz. Lsgg. wird mit der Bildung höherer Polyjodide zu rechnen sein.

Elemente. — R. Lorenz und A. Böhi (Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. II. Die elektrolytische Dissoziation des Wassers[1]) benutzen die von Ostwald angegebene Methode der EMK-Messung der Säure-Alkalikette zur Bestimmung der Ionisationskonst. des Wassers für Tempp. von 0 bis 99°. Gemessen wurden die EMKK der Ketten

1. $+$(Pt) | H_2, 1,0 n HCl | 0,1 n KCl | 1,0 n KOH, H_2 | (Pt)—
2. (Pt) | H_2, 0,1 n HCl | 0,1 n KCl | 0,1 n KOH, H_2 | (Pt)
3. (Pt) | H_2, 0,01 n HCl | 0,1 n KCl | 0,01 n KOH, H_2 | (Pt)
4. (Pt) | H_2, 0,001 n HCl | 0,1 n KCl | 0,001 n KOH, H_2 | (Pt)
5. (Pt) | H_2, 1,0 n HCl | 1,0 n KCl | 1,0 n KOH, H_2 | (Pt)
6. (Pt) | H_2, 1,0 HCl | KCl ges. | 1,0 n KOH, H_2 | (Pt)
   (Pt) | H_2, 1,0 HCl | KCl $^1/_2$ ges. | 1,0 n KOH, H_2 | (Pt).

Besondere Sorgfalt wurde auf die Messung der Kette 2 verwandt, da bei ihr die Ionisationsgrade der Elektrolytlsgg. am besten bekannt und die Fl-potentiale am besten nach der Planckschen Gleichung berechenbar sind. Bei höheren Tempp. wurde ausschließlich diese Kette gemessen.

Ist E die „reine", d. h. von den Fl-potentialen rechnerisch befreite EMK der Kette, so gilt für die Ionenkonst. des Wassers $k_w = [H'][OH']$

$$\ln k_w = \frac{\frac{RT}{F} \ln \alpha_{HCl} \cdot C_{HCl} \cdot \alpha_{KOH} \cdot C_{KOH} - E}{\frac{RT}{F}},$$

wo C und α die Konzz. und Ionisationsgrade der Elektrolyte bedeuten. Die Werte von α wurden unter kritischer Zugrundelegung von Leitf-messungen berechnet. Dabei ergab sich, daß die Ionisationsgrade für 0,1 n HCl und 0,1 n KOH bis 100° praktisch konstant und gleich ihren Werten bei 18° (0,888 und 0,892) sind.

In der folgenden Tabelle sind die unmittelbar gemessenen EMK-Werte der Kette 2 zusammengestellt; daneben sind die aus ihnen berechneten Werte von k_w und $\sqrt{k_w} = C$, d. i. die Konz. der H'- und OH'- Ionen im reinen Wasser, angeführt.

---

1) Z. physik. Chem. **66**. 495.

Digitized by Google

Temp.	EMK	k_w	C
0°	0,6469 Volt	$0{,}136 \cdot 10^{-14}$	$0{,}37 \cdot 10^{-7}$
18°	0,6531	0,716	0,85
25°	0,6560	1,216	1,10
30°	0,6581	1,74	1,32
40°	0,6620	3,935	1,98
50°	0,6671	8,75	2,96
60°	0,6736	12,62	3,55
70°	0,6803	21,24	4,61
80°	0,6862	35,04	5,92
90°	0,6940	53,33	7,30
99°	0,7020	72,11	8,49

Berechnet man aus dem Temp-gange von k_w die Ionisationswärme Q des Wassers, so ergeben sich recht unregelmäßig schwankende Werte, die aber zum größten Teil dem bekannten Wert für die Ionisationswärme naheliegen. Setzt man für Q eine lineare Tempformel an, die zu den beobachteten k_w-Werten paßt, so ergeben sich aus dieser z. B. folgende Werte:

Intervall	0—18°	40—50°	90—99°
Q	14600	12850	10420 cal.

In der folgenden Tabelle stehen unter $C_{ber.}$ die auf Grund der interpolierten Werte von Q berechneten Ionenkonzz. des reinen Wassers. Die Tabelle gestattet ferner einen Vergleich der bisher für C vorliegenden älteren Angaben.

Temp.	Lorenz und Böhi		Kohlrausch und Heydweiller	Heydweiller (neuberechnet)	Noyes	Lundén
	$C_{beob.} \cdot 10^7$	$C_{ber.} \cdot 10^7$				
0°	0,37	0,37	0,36	0,34	0,30	—
10°	—	—	0,56	0,53	—	0,56
18°	0,85	0,85	0,80	0,77	0,68	—
25°	1,10	1,12	1,05	1,02	0,91	1,02
30°	1,32	1,36	—	—	—	—
40°	1,98	1,93	—	—	—	1,72
50°	2,96	2,66	2,48	2,12	2,12	2,27
60°	3,55	3,55	—	—	—	—
70°	4,61	4,61	—	—	—	—
80°	5,92	5,84	—	—	—	—
90°	7,30	7,23	—	—	—	—
99°	8,49	8,60	—	—	—	—
100°	—	—	8,40	7,63	6,93	—

Cohen und Kruyt haben eine sehr sorgfältige Unters. über die elektromotorische Kraft des Cadmium-Normalelementes

Digitized by Google

bei 0° (I. Mitteilung)[1] ausgeführt. Die von Jouaust[2] beobachteten Anomalien der EMKK von Elementen des Westontypus mit 10 gewichtsproz. Cd-Amalgam bei 0° sind, wie eine Nachprüfung ergab, nicht reproduzierbar. Es ist falsch, wenn Jouaust das 12,5 proz. Amalgam bei 0° für zweiphasig ansieht; da er dem 10 proz. Amalgam homogene Beschaffenheit bei 0° zuschreibt, muß dies für das 12,5 proz. erst recht gelten. Auch nach dem Diagramm des Systemes Hg—Cd, das Bijl[3] aufgestellt hat, kann über die Homogenität des 12,5 proz. Amalgams bei 0° kein Zweifel bestehen, während für das 10 proz. Amalgam, noch keine sichere Entscheidung zu treffen ist. Eine Bestätigung ergaben Messungen an Ketten vom Typus

Cd-Amalgam 10 gewichtproz.	$CdSO_4$-Lsg.	Cd-Amalgam 12,5 gewichtsproz.	bei 0°,

bei denen sich stets eine kleine, wenn auch nicht sehr genau definierte EMK ergab, wodurch die Einphasigkeit wenigstens eines ihrer Amalgame erwiesen ist. Die Verschiedenheit der EMKK von Westonelementen, welche die beiden Amalgame enthalten, ist, wie vorherzusehen, nicht größer als die EMK, die in den obigen Ketten gemessen wurde. Geringe Schwankungen beruhen darauf, daß auch quasi-identische Amalgame von 10 oder von 12,5% bei 0° Potentialdifferenzen von etwa 0,2 Millivolt aufweisen können. Die EMK verschiedener Elemente mit 12,5 gewichtsproz. Amalgam betrug einige Tage nach ihrer Herstellung 1,0191 bis 1,0192 Volt, diejenige von Elementen mit 10 gewichtsproz. Amalgam 1,0189 bis 1,0193 Volt bei 0°. Die Feststellung der Bedingungen, unter denen sich die EMKK der Normalelemente bei 0° noch schärfer reproduzieren lassen, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Das Bijlsche Diagramm deutet darauf hin, daß für 0° ein 8 gewichtsproz. Amalgam vorzuziehen ist, da dieses bei der genannten Temp. noch sicher als heterogen anzunehmen ist. Die Auffassung von Jouaust, daß bei 0° die Verwendung eines 12,5 gewichtsproz. Amalgams vorzuziehen sei, ist jedenfalls als widerlegt zu erachten.

Über die Unterss. von Cohen und Sinnige an Elementen des Weston- und des Clark-Typus unter hohem Druck s. S. 305.

Kistiakowsky beschreibt ein Wechselstrom lieferndes galvanisches Element.[4] Als Elektroden dienen zwei gut ab-

1) Z. physik. Chem. **65**. 359.

2) C. r. **147**. 42 (1908); Janet und Jouaust, Travaux du Lab. Centr. d'Electricité, Paris 1908; Jahrb. Elch. **15**. 400.

3) Z. physik. Chem. **41**. 641 (1902). 4) Z. f. Elektroch. **15**. 268.

Digitized by Google

geschmirgelte, 0,2 mm starke und 0,2 bis 7 cm breite, zweckmäßig nicht gleich große Eisenbleche, die 3 bis 4 cm tief in den Elektrolyten tauchen. Dieser ist eine Mischung gleicher Volumteile 1 molar H_2SO_4 und bei 18° ges. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. Schließt man das Element über ein aperiodisches Demonstrationsvoltmeter, so schlägt dieses allmählich bis 0,4 Volt aus, geht dann plötzlich auf Null zurück und rückt nach einer Pause von 5 bis 10 Sek. auf 0,4 Volt entgegengesetzten Vorzeichens usf. Diese Erscheinung, die in engem Zusammenhange mit der bekannten periodischen Auflösung des Chroms steht, läßt sich bisweilen stundenlang beobachten. Tritt sie nicht oder mangelhaft ein, so kann sie durch Reinigung der Elektroden oder durch Berührung der Elektroden mit metallischem Magnesium ausgelöst werden.

Nichtwässerige Lösungen. — Neustadt und Abegg haben Unterss. über elektrochemische Potentiale in nichtwässerigen Lösungsmitteln[1] ausgeführt. Als Lsg-mittel dienten Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Pyridin, als Elektroden Silber, Blei, Kupfer, Quecksilber, Cadmium, Zink in Lsgg. ihrer Nitrate, Chloride oder Jodide. In der Mehrzahl der Fälle waren die Ketten vom folgenden Typus

$$\text{Me} \mid \underbrace{\text{Me-Salz}}_{\text{im gleichen Lsg-mittel.}} \mid \underbrace{AgNO_3}_{\text{im gleichen Lsg-mittel.}} \mid \text{Ag}$$

Beide Teilelemente enthielten das gleiche Lsg-mittel. Fl-potentiale an der Grenze zweier versch. Lsg-mittel, wie sie bei allen bisher in der Literatur für Potentiale nichtwäss. Lsgg. vorliegenden Messungen sich zu den Elektrodenpotentialen addierten, wurden also im vorliegenden Falle ausgeschlossen. Zur genauen Berechnung der Normalpotentiale müßte man die Ionenkonzz. in den versch. Lsg-mitteln kennen. Da dies nicht der Fall ist, muß man sich auf Grund der Annahme, daß die Ionenkonzz. in allen Fällen ungefähr von der gleichen Größenordnung sind, mit einer Schätzung begnügen. Es ergibt sich dann das bemerkenswerte Ergebnis, daß die elektrolytischen Lsg-tensionen der Metalle in versch. Lsg-mitteln nicht nur die gleiche Reihenfolge wie für wäss. Lsgg. zeigen, sondern auch das Verhältnis der Lsg-tensionen annähernd erhalten bleibt. Da nach Abegg und Bodländer die Potentialspannungsreihe das gesamte chem. Verhalten der Elemente beherrscht, ist ihre Unabhängigkeit vom Lsg-mittel eine fast selbstverständliche Forderung.

1) Z. physik. Chem. 69. 486.

Digitized by Google

Abweichungen vom erwähnten Verhalten ergaben sich nur bei den Lsgg. in Pyridin, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß in diesen bedeutende, aber im Einzelfalle versch. starke Komplexbildung anzunehmen ist, so daß die obigen Voraussetzungen über die Ionisation der Salze nicht zutreffen.

Durch Messung einer Reihe von Ketten mit mehreren Lsg-mitteln, etwa vom Typus

$$Ag \left| \begin{matrix} 0{,}1\text{ n } AgNO_3 \\ \text{in Wasser} \end{matrix} \right| \begin{matrix} 0{,}1\text{ n } AgNO_3 \\ \text{in Äther} \end{matrix} \left| \begin{matrix} 0{,}1\text{ n } AgNO_3 \\ \text{in Pyridin} \end{matrix} \right| \begin{matrix} 0{,}1\text{ n } AgNO_3 \\ \text{in Wasser} \end{matrix} \left| Ag \right.$$

ließ sich ein Einblick in die Größe der Fl-potentiale an den Berührungsstellen der Lsg-mittel gewinnen, wenn auch eine strenge Berechnung der einzelnen Potentiale nicht möglich war. In einigen Fällen, namentlich bei Ggw. von Pyridinphasen, ergaben sich verhältnismäßig sehr hohe, bis nahezu $^1/_{10}$ Volt betragende EMK-Werte.

Dieselben berichten über Oxydationspotentiale in nichtwässerigen Lösungsmitteln.[1] Die Ausbildung von Oxydations- oder Reduktionspotentialen an unangreifbaren Elektroden soll nach Nernst derart erfolgen, daß die oxydierenden oder reduzierenden Stoffe durch Gleichgewichtsrk. mit dem als Lsg-mittel dienenden Wasser Sauerstoff und Wasserstoff von bestimmtem Druck entw. und die Elektrode so zur Gaselektrode machen. Die Vff. zeigen, daß es auch in wasserfreiem Lsg-mittel, in Pyridin, wo die reversible Entw. von O_2 und H_2 kaum angenommen werden kann, gelingt, wohldefinierte Oxydationspotentiale an unangreifbaren Elektroden zu beobachten. Für derartige Fälle wird man daher von der erwähnten Nernstschen Erklärung absehen und annehmen müssen, daß die Elektrode lediglich als Umladungsstelle für die verschiedenartigen Ionen des Oxydations-Reduktionsgemisches dient.

Es wurden gemessen Ketten vom Typus

Ia . . .	Pt	$CuCl_2$, x norm.	$CuCl$ y norm.		$AgNO_3$ 0,1 norm.		Ag		
Ib . . .	Pt	$CuCl_2$, x_1 norm.	$CuCl$ y_1 norm.		$CuCl_2$, x_2 norm.	$CuCl$ y_2 norm.		Pt	
IIa . . .	Pt	$FeCl_3$, x norm.	$FeCl_2$ y norm.		$AgNO_3$ 0,1 norm.		Ag		
IIb . . .	Pt	$FeCl_3$, x_1 norm.	$FeCl_2$ y_1 norm.		$FeCl_3$, x_2 norm	$FeCl_2$ y_2 norm.		Pt.	

Das Lsg-mittel war in allen Fällen sorgfältig getrocknetes Pyridin. Folgende EMKK wurden beobachtet. Das Vorzeichen bezieht sich auf die rechte Seite der Anordnung.

1) Z. f. Elektroch. **15**. 264.

Digitized by Google

Ia)

$CuCl_2$ x	$CuCl$ y	E Volt
0,02 (ges.)	0,15	+ 0,029 (Mittel)
0,02	0,04	+ 0,010
0,01	0,02	+ 0,022

Ib)

$CuCl_2$ x_1	$CuCl$ y_1	$CuCl_2$ x_2	$CuCl$ y_2	E Volt
0,02	0,15	0,02	0,04	+ 0,016
0,02	0,15	0,02	0,01	+ 0,038

IIa)

$FeCl_3$ x	$FeCl_2$ y	E Volt
0,0545	0,015	— 0,326
0,0317	0,0115	— 0,3495
0,0272	0,019	— 0,300

IIb)

$FeCl_3$ x_1	$FeCl_2$ y_1	$FeCl_3$ x_2	$FeCl_2$ y_2	E Volt
0,0817	0,0115	0,0545	0,015	— 0,024
0,0545	0,015	0,0272	0,019	— 0,025
0,0817	0,0115	0,0272	0,019	— 0,049

In allen Fällen ruft die Änderung des Konz-verhältnisses den von der Theorie verlangten Änderungssinn der EMK hervor.

Berücksichtigt man, daß nach anderweitigen Messungen der Vff. (s. o.) die EMK der Kette

$$- \text{Ag} \;\Big|\; \begin{matrix}0{,}1\text{ n } AgNO_3\\ \text{in Pyridin}\end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix}0{,}1\text{ n } AgNO_3\\ \text{in Wasser}\end{matrix} \;\Big|\; \text{Ag} + 0{,}42 \text{ Volt}$$

beträgt, so kann man bei Vernachlässigung des Fl-potentials an der Berührungsstelle der beiden Lsg-mittel die oben gemessenen EMKK in Pyridin auf den üblichen Wasserstoffnullpunkt (H_2 | 1 n H^+ in Wasser = 0) beziehen. Es ergeben sich dann die folgenden Werte für die ungefähren Normalpotentiale der beiden untersuchten Oxydationsvorgänge:

Cu^{II}/Cu^{I} $\qquad$ Fe^{III}/Fe^{II}

$\varepsilon_h = + 0{,}37$ Volt; $\qquad \varepsilon_h = + 0{,}66$ Volt in Pyridin,

die nur wenig versch. von den entsprechenden Werten (+ 0,20 und 0,74 Volt) in wäss. Lsg. sind.

Digitized by Google

In einer bemerkenswerten Abhandlung berichten Haber und Klemensiewicz über elektrische Phasengrenzkräfte.[1] Im theoretischen Teil zeigt Haber, daß Ketten vom Typus

Ia	II	Is
(wässerige Phase) alkalisch	nichtwässerige Phase wasserhaltig	(wässerige Phase) sauer

c c'

an den Phasengrenzstellen c und c' Potentialsprünge aufweisen, die von den Wasserstoff- oder (Hydroxyl)-Ionenkonzz. gemäß den Formeln

$$E_c = -RT \ln [H^\cdot]_{Ia} + \text{konst.}_c$$
$$E_{c'} = -RT \ln [H^\cdot]_{Is} + \text{konst.}_c$$

abhängen, sich also wie Potentiale von Wasserstoff- (oder Sauerstoff-) Elektroden von eigenartigem Lsg-druck verhalten. Voraussetzung ist dabei, daß in der elektrolytisch leitenden, wasserhaltigen Phase II, die den gleichen Wasserdampfdruck wie die Phase I besitzen soll, die Konz. der $H^\cdot$- und OH'-Ionen einzeln konstant ist. Dieser Bedingung werden u. a. solche Phasen genügen, welche für Säure und Alkali streng undurchlässig sind und nur die Ionen des Wassers hindurchtreten lassen. In dem allgemeineren Fall, daß die Ionenkonzz. $[H^\cdot]$ und $[OH']$ in II nicht konstant bleiben, aber ihr Produkt der Bedingung $[H^\cdot][OH'] = k_{w\,II}$ genügt, wo $k_{w\,II}$ eine für II spez. Konst. ist, ergeben sich verwickeltere Gesetzmäßigkeiten für die Phasengrenzkräfte, die ebenfalls eingehend behandelt werden. Charakteristisch für derartige Phasengrenzkräfte ist die enorme Veränderlichkeit des Potentialsprunges mit der Säure- oder Basenkonz., wenn $[H^\cdot]$ wenig von $[OH']$ versch. ist, während sich bei höheren Aziditäten oder Alkalitäten die Änderung der EMK langsamer vollzieht. Bei sukzessivem Ansäuern der alkalischen Phase Ia ändert sich die Differenz der Potentialsprünge an

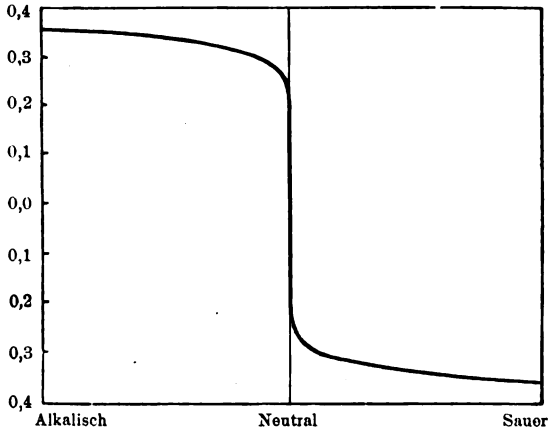


Fig. 14.

1) Z. physik. Chem. **67**. 385.

Digitized by Google

den Grenzen c und c' längs einer bilogarithmischen Kurve, die in dem oben erwähnten Spezialfall zu beiden Seiten des Neutralpunktes symmetrischen Verlauf nimmt (vgl. Fig. 14).

Messungen des Potentialsprunges an der Grenze Glas | Säure bzw. Alkali bei 20 und 90° erwiesen die weitgehende experimentelle Realisierbarkeit dieses Falles. Es wurden dünnwandige Kugeln aus Thüringer Glas in Säure- oder Alkalilsg. getaucht, die ihrerseits mit einer Normalkalomelelektrode verbunden waren. Die Kügelchen wurden mit einer beliebigen Elektrolytlsg. angefüllt, in die eine zum Quadrant- oder Binantenelektrometer abgeleitete Elektrode tauchte. Nur die Änderungen der an der Außenseite der Kugel auftretenden Phasengrenzkraft wurden gemessen. Die gemessenen EMK-Werte zeigten beim Zusatz von Alkali bzw. Säure in der Nähe des Phenolphthalein-Umschlags einen so scharfen Anstieg oder Abfall, daß man ein azidimetrisches Titrationsverfahren auf die Beobachtung der Phasengrenzkräfte gründen könnte. Die EMK-Änderungen erreichten annähernd den thermischen Wert der Säure-Alkali-Kette. In physiologischer Hinsicht ist es für die Deutung der muskelelektrischen Erscheinungen von Interesse, daß man an Phasengrenzen bereits durch schwache Aziditätsänderungen EMK-Änderungen von mehreren Zehntel Volt hervorrufen kann. Messungen der Phasengrenzkräfte an Benzol, Toluol und Metaxylol bei 20° ergaben weniger scharfe Anstiege am Neutralpunkt und geringere Änderungen der EMK beim Übergang sauer → basisch. Daraus ist zu schließen, daß in diesen Fällen die $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen ihre Konz. auch in den org. Lsgmitteln ändern.

Thermoketten. — Kaniewski berichtet über Messungen an Thermoketten.[1] Leider bezieht sich die Mehrzahl seiner Messungen auf Elemente, deren Elektrodenpotentiale kaum hinreichend definiert gewesen sein dürften, z. B. auf Ketten folgender Art:

$$\underbrace{\text{Pt} \mid 1\,\text{n KCl}}_{\text{Temp. } t_1} \mid \underbrace{1\,\text{n KCl} \mid 1\,\text{n KCl} \mid \text{Pt}}_{\text{Temp. } t_2}$$

oder

$$\underbrace{\text{Cu} \mid 4\,\text{n } NH_4Cl}_{\text{Temp. } t_1} \mid \underbrace{4\,\text{n } NH_4Cl \mid 4\,\text{n } NH_4Cl \mid \text{Cu}}_{\text{Temp. } t_2}$$

Die EMK der Ketten stieg proportional mit dem Temp-unterschied der Elektroden. Besser definiert waren jedenfalls die EMKK von Ketten mit umkehrbaren Elektroden, z. B. Cu | $CuSO_4$ | Cu oder

1) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 115 (physikal. Teil); Chem. Zentralbl. **1909**. I, 1958.

Digitized by Google

Zn | $ZnSO_4$ | Zn. Auch bei diesen Ketten stieg die EMK mit wachsender Temp-differenz an, indessen nicht proportional. Die EMK der „Thermodaniellkette“ Cu | 0,1 n $CuSO_4$ | 0,1 n $ZnSO_4$ | Zn stieg beim Erwärmen der $CuSO_4$-Lsg. und nahm beim Erwärmen der $ZnSO_4$-Lsg. ab.

Theorie der Akkumulatoren.

Bleiakkumulator. — Das Verhalten von Bleielektroden nach anodischer Polarisation in Schwefelsäure wurde von R. Lorenz und E. Lauber[1] mit Hilfe der von ersterem angegebenen Methode der Polarisationsentladung[2] untersucht. Es wurden Ketten hergestellt, deren Anoden jedesmal aus einem kleinen Bleiblech bestanden, welchem eine größere Kathode von wesentlich größerer Kapazität in Schwefelsäure gegenüberstand. Die Bleikathode wurde bei einigen Messungsreihen von einem Wasserstoffstrom umspült. Die Bleianoden wurden unter versch. Bedingungen der Spannung und Stromdichte anodisch polarisiert, dann die Zelle durch ein Galvanometer mit sehr hohem konst. Vorschaltwid. entladen und der zeitliche Verlauf der Spannung verfolgt. Da die Kapazität der Kathode in allen Zellen wesentlich größer war als die der Anode, so änderte sich deren Potential bei der Entladung nur sehr wenig, so daß die gemessene Spannung ohne weiteres dem Gang (nicht dem absoluten Wert) des Anodenpotentials entsprach. Bei einigen Versuchen wurde auch so verfahren, daß das zu entladende Element unter Anwendung eines empfindlichen Galvanometers als Nullinstrument in dem Moment, wo die Entladung begann, mit Hilfe der Poggendorfschen Schaltung genau kompensiert wurde und diese Kompensation während der Selbstentladung dauernd aufrecht erhalten wurde. Es wurde also, mit anderen Worten, bei der ersten Methode die Kette zwangsweise durch einen sehr hohen Wid., also mit sehr kleiner Stromstärke entladen, während bei dem zweiten Verfahren die freiwillige Entladung der Bleianode messend verfolgt wurde. Trug man die auf diese Weise gemessenen Spannungswerte als Ordinaten, die Zeit als Abszisse in ein Koordinatensystem ein, so erhielt man Kurven, die an versch. Stellen Knicke und Haltepunkte aufwiesen. Diesen mehr oder weniger ausgeprägten Haltepunkten müssen chem. Vorgänge entsprechen, die das jeweilige Potential der Elektrode bestimmen. Einige dieser Haltepunkte liegen nun bei etwa denselben Potentialwerten, wie sie von

1) Z. f. Elektroch. **15**. 157 (1909).
2) Ib. **14**. 781 (1908).

Digitized by Google

Streintz gefunden wurden, als er die Potentiale der versch. Bleioxyde in Schwefelsäure gegen eine Zinkelektrode maß. In der nachfolgenden, dem Original entnommenen Tabelle sind die Potentialwerte der gefundenen Haltepunkte den Messungen von Streintz gegenübergestellt. Um Vergleichswerte zu erhalten, haben die Vff. die gemessenen Potentiale Bleianode/H_2SO_4/H_2/Pb umgerechnet auf das Potential Bleianode/H_2SO_4/Zn, indem sie die Potentialdifferenz Pb/H_2/H_2SO_4/Zn(= 0,36 Volt) von den gemessenen Werten subtrahierten.

Mittelwert der Haltepunkten entsprechenden Potentiale	Potentiale der Bleioxyde nach Streintz
2,05	2,07 (PbO_2)
1,62	—
1,43	—
1,09	—
0,79	—
0,63	0,62 ($Pb_2O \cdot H_2O$)
0,53	—
0,43	0,41 (Pb_3O_4)
0,12	0,12 (PbO)
0,05	0,08 (Pb_2O)
—0,14	—0,14 (Pb, massiv)
—0,24	—0,23 (Pb, schwammig)
—0,29	—0,28 ($PbSO_4$)
—0,45	—

Eine Reihe von Haltepunkten entspricht also den von Streintz gemessenen Oxydationspotentialen der Bleioxyde, während die den übrigen Haltepunkten entsprechenden chem. Vorgänge nicht aufgeklärt sind.

Für den technischen Betrieb des Bleisammlers kommt offenbar nur der erste, dem Bleisuperoxyd entsprechende Haltepunkt in Betracht, da bei der Entladung des Akk. mit konstanter Stromstärke, wie sie z. B. bei Kapazitätsbestimmungen vorgenommen wird, die Klemmenspannung annähernd konstante Werte aufweist, solange auf der Anode noch genügend Bleisuperoxyd vorhanden ist, um dann ziemlich steil und ohne einen ausgeprägten weiteren Haltepunkt abzusinken.

Die für die Theorie des Bleisammlers wichtige Lsl. des Bleisulfates in Wasser und verd. Schwefelsäure ist von J. Sehnal[1] neu bestimmt worden. Die Lsl. in Wasser beträgt fast unabhängig von

1) C. r. **148**. 1394 (1909); Jahrb. Elch. **16**. 90 (1909).

Digitized by Google

der Temp. 0,0823 g $PbSO_4$ pro Liter, in verd. Schwefelsäure ist die Lsl. noch geringer, sie beträgt in 0,001 n H_2SO_4 0,0252 g, in 0,01 n H_2SO_4 nur 0,0063 g $PbSO_4$ pro Liter.

Über die Schnellformation von pos. Bleisammlerplatten in Schwefelsäure, der Kaliumnitrat zugesetzt war, haben G. Just, P. Askenasy und B. Mitrofanoff[1] eine eingehende Unters. veröffentlicht. Zunächst wurde eine Reihe von Versuchen an glatten Bleielektroden ausgeführt. Es wurde ein gewalztes Bleiblech mit einer Stromdichte von 0,055 Amp./qdcm in reiner Akkk-säure abwechselnd so lange geladen und entladen, bis die Kapazität der Elektrode nur noch sehr wenig bei einer weiteren Ladung zunahm. Brachte man die so vorbereitete Elektrode nun in ein Bad, dessen Elektrolyt aus Akkk-säure bestand, der man 5 g KNO_3 pro Liter zugesetzt hatte, so nahm ihre Kapazität ziemlich schnell noch zu. Dabei war die anodisch formierte Platte von hellbrauner Farbe, während bei der vorhergehenden Formierung in reiner Schwefelsäure die Elektrode tief schwarzbraun gefärbt war. Nachdem die Platte in der nitrathaltigen Schwefelsäure siebenmal geladen war, wobei bei jeder Ladung eine weitere Kapazitätssteigerung eintrat, wurde sie nochmals in reiner Schwefelsäure formiert, wo, mit Ausnahme der ersten Ladung, eine Kapazitätssteigerung nicht eintrat. Bei einer weiteren Formationsperiode in nitrathaltiger Schwefelsäure trat wieder eine Kapazitätssteigerung ein, die auch für eine Reihe von Ladungen anhielt, als man in reiner Schwefelsäure weiter formierte.

Immer war bei der Formation in nitrathaltiger Säure die Platte hellbraun, bei der Formierung in reiner Schwefelsäure dagegen dunkelbraun gefärbt. Der günstige Einfluß, den ein Nitratzusatz auf die Formierung der Bleisuperoxydanode hat, geht aus diesen Versuchen schon hervor: setzte man die Formation, nachdem in reiner Schwefelsäure ein fast konstanter Kapazitätswert erreicht war, in nitrathaltiger Säure fort, so wurde eine weitere erhebliche Kapazitätssteigerung beobachtet.

In einer zweiten Versuchsreihe versuchten die Vff. die für die Formation günstigsten Konzz. des Elektrolyten an Kaliumnitrat und Schwefelsäure ausfindig zu machen. Sie fanden, daß zwar die Auflockerung der Bleioberfläche mit steigender Nitratkonz. des Elektrolyten zunimmt, daß jedoch die dabei auf der Bleioberfläche erzeugten Schichten um so leichter abfallen, je höher die Nitratkonz. ist. Man wird also eine bestimmte Maximalkonz. der Schwefelsäure an Nitrat

1) Z f. Elektroch. **15**. 872 (1909).

Digitized by Google

nicht überschreiten dürfen, wenn man bei der Schnellformation eine aktive Masse von genügender mechanischer Festigkeit erzeugen will. Am günstigsten fanden die Vff. bei den Versuchen an glatten Platten einen Elektrolyten, der 30 g Kaliumnitrat auf 218 g Schwefelsäure im Liter enthielt. Aus diesen Versuchen ging weiter hervor, daß bei der Formierung mit Nitratzusatz auf den pos. Elektroden zuerst eine weiße Bleisulfatschicht entsteht, die zunächst nur zum Teil in Bleisuperoxyd übergeht. Ist der Nitratgehalt des Elektrolyten zu groß, so blättert die Sulfatschicht als solche von der Platte ab und wird so der aktiven Oberfläche entzogen.

Dieses Abblättern der aktiven Massen findet bei Anwendung glatter, unter Nitratzusatz formierter Platten auch noch statt, nachdem die Platten im Akk. eine Reihe von Ladungen und Entladungen durchgemacht haben. Die Vff. sind der Meinung, daß es kaum möglich sein dürfte, bei technisch anwendbaren Formationsstromstärken mit Hilfe von Nitratzusatz an glatten Bleiplatten längere Zeit festhaftende aktive Massen zu erzeugen.

Zu wesentlich günstigeren Resultaten gelangten die Vff., als sie versuchten, Großoberflächenplatten in mit Nitrat versetzter Schwefelsäure zu formieren. Bei diesen haftete die aktive Masse wesentlich fester. Immerhin war auch hier ein Kapazitätsrückgang infolge Abfallens der aktiven Masse zu bemerken. Die besten Resultate bei Großoberflächen wurden in einer Lsg. erzielt, die 30 g KNO_3 und 280 g H_2SO_4 pro Liter enthielt. Im allgemeinen wird die Lebensdauer einer Platte umso kürzer sein, je größer der Nitratgehalt der Lsg. bei der Formation war. Welche Nitratkonz. man noch anwenden darf, um Akk-platten zu erhalten, deren Lebensdauer den Anforderungen der Technik entspricht, stellten die Vff. nicht fest, da derartige Versuche sehr lange Zeit beanspruchen würden.

Zur theoretischen Aufklärung der Wirkung eines Nitratzusatzes bei der Formation der Bleisuperoxydplatte knüpfen die Vff. an Betrachtungen an, welche Le Blanc[1] und seine Schüler bei Unters. des Luckow-Prozesses angestellt hatten. Polarisiert man eine Bleielektrode anodisch in der Lsg. eines Salzes, dessen Anion mit dem Blei ein llsl. Salz bildet, und setzt man der Lsg. gleichzeitig ein zweites Salz zu, dessen Anion mit dem Blei ein slsl. Salz bildet, so wird der Stromtransport zur Anode von beiden Anionen nach Maßgabe ihrer Konz. und Wanderungsgschw. übernommen. Die Anode dagegen sendet Plumboionen in Lsg. Diese werden, wenn

1) Vgl. z. B. Le Blanc und Bindschedler: Z. f. Elektroch. 8. 255 (1902).

Digitized by Google

sie mit den Anionen ihres slsl. Salzes zusammentreffen, einen Niederschlag bilden, der sich aus der Lsg. ausscheidet. Je nach der Konz., in welcher die beiden Anionenarten in der Lsg. vorhanden sind, wird sich nun der slsl. Niederschlag früher oder später bilden. Ist dasjenige Anion, das das llsl. Bleisalz bildet, in großem Überschuß vorhanden, so wird dieses auch in unmittelbarer Nähe der Anode der Fall sein, die Plumboionen werden in ihrer Mehrzahl einen gewissen Weg im Elektrolyten zurückgelegt haben, bevor sie mit den Anionen ihres slsl. Salzes zusammentreffen und einen Niederschlag bilden. In diesem Falle wird also das slsl. Bleisalz sich nicht unmittelbar auf der Elektrode festhaftend ausscheiden, sondern der Niederschlag wird in einer sehr geringen Entfernung von der Elektrode gebildet und fällt deshalb von der Elektrode ab.

Ist dagegen das Anion des slsl. Salzes im wesentlichen Überschuß, so werden die Plumboionen unmittelbar nach ihrer Entstehung direkt an der Anode den slsl. Niederschlag bilden, welcher diese als festhaftende Schicht umkleidet.

In unserem Falle ist das Anion, welches das slsl. Salz erzeugt, das SO_4-Ion, dasjenige, welches das llsl. Salz bildet, das NO_3-Ion. Ist das SO_4-Ion in der Lsg. im wesentlichen Überschuß vorhanden, während nur wenig Nitrat zugegen ist, so wird, in Übereinstimmung mit der Theorie, auf der Elektrode ein festhaftender Bleisulfatniederschlag gebildet. Wendet man dagegen größere Nitratkonzz. an, so fällt der Sulfatniederschlag ab, da er in einer gewissen Entfernung von der Elektrode gebildet wird. Das erstere ist für die Schnellformation der Bleisuperoxydanoden wünschenswert.

Es wird also bei der Schnellformation der Bleisuperoxydplatte in nitrathaltiger Schwefelsäure primär auf der Anode eine Bleisulfatschicht gebildet, die dann im weiteren Verlauf des Prozesses in Bleisuperoxyd übergeht.

Edison-Akkumulator. — Über den Entladungsvorgang der Eisenelektrode des Edison-Sammlers sind in der bis zum Beginne des Berichtsjahres erschienenen Literatur zwei versch. Ansichten vertreten. F. Foerster[1] einerseits und anderseits K. Elbs[2] sind der Meinung, daß die elektromotorische Betätigung des Eisen vorwiegend nach dem Rk-schema

$$Fe \rightleftarrows Fe'' + 2\ominus$$

zustande komme, daß also dabei das metallische Eisen in Ferro-

1) Z. f. Elektroch. **11**. 948 (1905). 2) Ib. **11**. 734 (1905).

Digitized by Google

hydroxyd übergehe. Neben diesem Vorgange der Ferrooxydbildung muß jedoch, wie F. Foerster bemerkt, noch eine zweite Rk. stattfinden, da das Potential einer sich entladenden Eisenelektrode zwei durch eine Potentialdifferenz von 0,18 Volt getrennte Stufen durchläuft. Dieser zweite Vorgang besteht nach Foerster wahrscheinlich darin, daß die Elektrode imstande ist, auch Ferriionen in Lsg. zu senden, es wird also bei dem zweiten Vorgang Ferrihydroxyd gebildet. Im Gegensatz zu dieser Anschauung über die Entladungsvorgänge der Eisenelektrode glaubte O. Faust aus seinen Versuchen den Schluß ziehen zu müssen, daß die erste Entladungsstufe auf eine elektromotorische Betätigung des im Eisen okkludierten Wasserstoffes[1] bzw. einer Eisenwasserstoffverb. oder Eisenwasserstofflegierung[2]

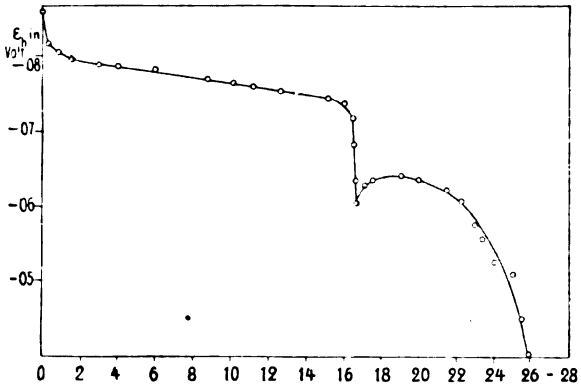


Fig. 15.

zurückzuführen sei, während bei der zweiten Entladungsstufe das Eisen in Ferrioxyd übergehen sollte.

F. Foerster hat nun im Berichtsjahr neues experimentelles Material beigebracht[3], welches seine früher ausgesprochene Ansicht stützt. Er stellte Elektroden aus Eisenpulver her, indem er dieses in vernickelte, mit Löchern versehene Stahltaschen einpreßte. Wurde eine solche Elektrode, nachdem sie durch vorhergehende kathodische Polarisierung aktiviert war, in 2,85 n KOH in einen äußeren Stromkreis entladen, so verlief das Potential in der in Fig. 15 wiedergegebenen Weise.

Wie aus der Figur ersichtlich ist und ja schon früher bekannt war, verläuft die Entladung der Eisenelektrode in Kalilauge in zwei

1) Vgl. Jahrb. Elch. **14**. 398 (1907).
2) Ib. **15**. 407 (1908).
3) Abhandlungen der Bunsen-Gesellschaft Nr. 2, S. 13 (1909).

Digitized by Google

Stufen, sie erfolgt also mit Hilfe von zwei aufeinanderfolgenden chem. Vorgängen.

Den Nachweis, daß der erste Vorgang in der Tat in einem Übergange von metallischem Eisen in Ferroionen besteht, erbrachte Foerster in folgender Weise: Reines Eisenpulver in Schwefelsäure gelöst, entw. auf 1 Grammatom Eisen 2 Grammatome Wasserstoff. An diesem Verhältnis wurde nichts geändert, nachdem das Eisen 15 bzw. 24 Stunden in Kalilauge kathodisch polarisiert war. Als eine Elektrode, die 2,4 g dieses Eisens enthielt, auf der ersten Entladungsstufe eine Strommenge von 7,74 Amp.-Min. geliefert hatte, entw. sie, in Schwefelsäure gelöst, nur noch 1,84 Grammatome Wasserstoff auf 1 Grammatom Eisen. Es war also bei der Entladung metallisches Eisen verschwunden. Die diesem verschwundenen Metall äqu. Menge Wasserstoff betrug 70 ccm, während die bei der Entladung erzeugte Strommenge einen Eisenverbrauch erforderte, der 54 ccm Wasserstoff entsprach. Ein weiterer Beweis, daß die erste Entladungsstufe nicht einer elektromotorischen Betätigung des Wasserstoffes zuzuschreiben ist, wurde dadurch gegeben, daß reines Eisen, das mit 1,55 Amp.-Min. kathodisch polarisiert war, bei der Entladung auf der ersten Stufe 16,92 Amp.-Min. lieferte. Es ergab ferner die analytische Unters. von Eisenelektroden vor der Entladung und nach der Entladung bis zum Schluß der ersten Entladungsstufe, daß bei der Entladung Eisen verschwunden war und daß dieses zum größeren Teil in Oxydul, zum kleineren Teil in Oxyd übergegangen war. Schließlich beweisen noch Messungen der Gleichgewichtspotentiale die Richtigkeit der Foersterschen Anschauung. Eine Elektrode aus reinem Eisen hat in 2,85 n KOH das Potential $\varepsilon_h = +0{,}86$ Volt, in n-$FeSO_4$-Lsg. das Potential $\varepsilon_h = +0{,}46$ bis 0,47 Volt. Entlädt man nun die Elektrode, so erhält man den in Fig. 1 wiedergegebenen Potentialverlauf. Wird die Entladung auf der ersten Stufe unterbrochen, so kehrt das Potential der Elektrode auf $\varepsilon_h = +0{,}86$ Volt zurück und die Elektrode zeigt, in n-$FeSO_4$ gebracht, ebenfalls das Potential $\varepsilon_h = +0{,}46$ bis 0,47 Volt. Besteht also bei einer in n-$FeSO_4$-Lsg. tauchenden Eisenelektrode der elektromotorisch wirksame Vorgang in einer Aussendung von Ferroionen, so ist dies auch in Kalilauge auf der ersten Entladungsstufe der Eisenelektrode der Fall. Durch alle diese Versuche wird die Richtigkeit der Anschauung bewiesen, daß der Vorgang

$$Fe \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$

auf der ersten Entladungsstufe der Eisenelektrode elektromotorisch wirksam ist.

Digitized by Google

IX. Polarisation und Elektrolyse.

Polarisation und Passivität.

J. Alvares hat seine Unterss.[1] über die Passivität in saurer Lsg. fortgesetzt[2] und auf das Chrom und Eisen ausgedehnt. Die angewandte Unters-methode ist dieselbe wie früher. Es wurde wieder die Stromspannungskurve aufgenommen (Abszisse gleich polarisierender Stromstärke, Ordinate gleich Klemmenspannung) und aus dem plötzlichen starken Ansteigen der Klemmenspannung die die Passivität erzeugende kritische Stromstärke i_k gefunden. Beim Eisen liegt die kritische Stromstärke bei rotierender Anode höher als bei unbewegter Anode, indem bei mangelnder Rührung eine Verarmung an H-Ionen eintritt. Der Passivitätsübergang scheint von der Gschw. abzuhängen, mit welcher die Anode in den Elektrolyten (Schwefelsäure variabler Konz.) eingetaucht wird. Die kritische Stromstärke liegt bei Stromschluß vor dem Eintauchen tiefer, die Passivierung tritt also leichter ein, als bei Stromschluß nach dem Eintauchen. Die Differenzen werden aber mit abnehmender Säurekonz. kleiner. Zweifellos verzögert die im stromlosen Zustand eintretende Wasserstoffbeladung den Eintritt der Passivität. Die Abhängigkeit der passivierenden Stromdichte von der Säurekonz. durchläuft ein Maximum, wodurch sich das Eisen wesentlich vom Nickel unterscheidet. Dieses Maximum fällt aber nicht mit dem Maximum der H-Ionenkonz. zusammen. Auch die Chlorionen wirken auf diese beiden Metalle versch. ein. Während nämlich beim Ni durch Zusatz von Halogensalz ein starkes Ansteigen der Stromspannungskurve bewirkt wird, tritt beim Eisen durch einen solchen Zusatz zur Schwefelsäure keine wesentliche Erhöhung der kritischen Stromstärke ein. Bemerkenswert ist aber, daß die Eisenanode beim Stromschluß zunächst aktiv bleibt, dann passiv wird, um schließlich wieder in den ersten Zustand zurückzukehren. Es liegen hier also periodische Erscheinungen vor, wie sie z. B. Ostwald beim Cr beobachtet hat. An der Oberfläche der Anode lassen sich folgende Erscheinungen beobachten: Die blankgeschmirgelte Elektrode bedeckt sich, solange sie aktiv ist, mit einem schwarzen Überzug, welcher mit dem Eintritt des passiven Zustandes verschwindet; die Elektrode zeigt ein mattes metallisches Aussehen, während zu gleicher Zeit Gasentw. (O_2) einsetzt. Chem. reines Eisen verhielt sich ebenso wie technisches Eisen.

---

1) Jahrb. Elch. **15**. 424 (1908).
2) Z. f. Elektroch. **15**. 142.

Digitized by Google

Beim Chrom, das beim stromlosen Eintauchen in H_2SO_4 im Gegensatz zum Eisen passiv ist und daher vor jedem Versuch durch kathodische Polarisation aktiviert wurde, zeigte sich im Gegensatz zum Eisen, daß die kritische Stromstärke, ebenso wie beim Nickel, mit zunehmender Verd. des Elektrolyten gleichmäßig sinkt. Im HCl liegt die kritische Stromstärke höher als in H_2SO_4. Im aktiven Zustande löst sich Cr zu einer grünen, im passiven zu einer gelben Lsg. auf. Die Annahme einer schützenden Haut ist beim Chrom wohl völlig auszuschließen, da es auch im passiven Zustande nicht unangreifbar ist. Offenbar tritt hier Passivität ein, wenn die Gschw., mit der sich das Metall zu dreiwertigen grünen $Cr^{\cdots}$-Ionen lösen kann, nicht mehr ausreicht, um alle vom Strom herangeführten Anionen zu depolarisieren. Dann tritt sekundär Oxydation der $Cr^{\cdots}$-Ionen zu Chromat ein. Stets bleibt jedoch die Auflsg-gschw. des Cr groß genug, um die Entladung von O_2-Gas zu verhüten.

Die Beobachtungen über die Passivierung des Fe und Cr bei anodischer Polarisierung in saurer Lsg. schließen sich also den beim Nickel gemachten Erfahrungen in den wesentlichen Punkten an. Stets tritt Passivität ein, wenn die polarisierende Stromstärke, also die Gschw., mit der die Anionen entladen werden, ein gewisses, von der Temp. und Säurekonz. abhängiges Maß überschreitet. Versucht man die bekannten Passivitätstheorien zur Erklärung heranzuziehen, so sieht man wieder das völlige Versagen der alten Oxydtheorie, und zwar diesmal in besonders auffälliger Weise. Das Eisen scheint sich nämlich gerade im aktiven Zustande mit einer Haut zu überziehen, die offenbar kontinuierlich gelöst und wieder gebildet wird, während es im passiven Zustande metallisch erscheint.

Eine gute Stütze der Oxydhauttheorie der Passivität bildet hingegen eine Unters. von P. Krassa[1] über die Passivität des Eisens. Er erörtert zuerst die zuverlässigsten Potentiale des Eisens, für die er in 1-n Ferrosulfatlsg. den Wert —0,76 Volt annimmt. Für die Messung des Eisenpotentials in alkalischen Lsgg. fällt der auch in saurer Lsg. störende Einfluß der Passivität erheblich ins Gewicht. In verd. Laugen ist das Eisen jeder Form auch in der Hitze passiv und erst bei Steigerung der Konz. auf etwa 20proz. Alkali gelingt es bei Anwendung fein verteilten Eisens nach kathodischer Reduktion aktive Werte zu finden. Verhältnismäßig leicht gelingt es, in konzentrierteren 8- bis 12n Laugen in der Siedehitze reversible Potentiale zu messen, die mit steigendem Alkaligehalt unedler werden, bis zu

1) Z. f. Elektroch. **15**. 490.

Digitized by Google

— 1,2 Volt. Der Potentialsprung Eisen — 20 proz. KOH beträgt — 1,14 Volt. Aus dieser Zahl und der OH'-Konz. der 20 proz. Lauge folgt für das Lsl-produkt des Ferrohydroxyds der Wert $8{,}7 \cdot 10^{-14}$.

Aus den Krassaschen Versuchen ergibt sich nun, daß das Eisen auch bei anodischer Polarisation in der Hitze bei nicht zu großer Stromdichte aktiv bleibt. Die Stärke des Stromes, den man anwenden darf, variiert mit der Konz. der angewandten Lauge, so zwar, daß der polarisierende Strom um so stärker sein kann, je stärker die Lauge ist. Dieses Ergebnis läßt sich bis zu 4-n Lauge herab bei ihrem jeweiligen Siedepunkte leicht erhalten. Bei längerer Dauer des Stromes bedeckt sich das Eisen mit einer deutlich sichtbaren Haut eines Oxyds, deren Dicke von der angewendeten Stromdichte abhängig zu sein scheint, während gleichzeitig ein Teil dieses Oxyds in Lsg. geht und ein anderer Teil zu Boden fällt. Hat die Haut eine gewisse Dicke erreicht, so tritt — aber nicht plötzlich, sondern langsam — Passivität und damit Sauerstoffentw. ein. Die Dauer des aktiven Zustandes ist wieder von der Stromdichte und der Konz. der Lauge abhängig, wächst mit letzterer und nimmt mit ihr auch ab. Bei schwächeren als 4-n Laugen gelingt es beim Siedepunkte unter atmosphärischem Drucke nicht mehr, Aktivität zu erlangen. Hier ist eine größere Steigerung der Temp. nötig. Grobes Eisenpulver entw. aus 2- bis 3-n Lauge bei etwa 200° C Wasserstoff und erweist sich dadurch als aktiv.

Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß die Entstehung und Ausbildung der Oxydhaut auf dem Eisen mit der Erscheinung der Passivität auf das innigste zusammenhängt. Besonders deutlich wird dies durch den Nachweis, daß sich das Eisen bei anodischer Polarisation in kochender Alkalilauge, bevor es passiv wird, mit einer Oxydschicht bedeckt, die eine beträchtliche Dicke erreichen kann. Bei Anwendung eines starken Stromes wird das Eisen sofort passiv, ohne daß eine sichtbare Änderung der Oberfläche erfolgt; bei Schwächung des Stromes ist eine immer längere Dauer der Aktivität vorhanden. Tritt dann die Passivität ein, so ist ihre Ursache deutlich sichtbar. Die gebildete Oxydhaut ist völlig dicht geworden und damit ist die Einwirkung abgeladener Anionen auf das Eisen unmöglich gemacht. Je stärker der polarisierende Strom ist, desto schneller muß dies eintreten. Bei dem anodischen Stromdurchgang an der Eisenelektrode können wir drei Umstände unterscheiden, die die Vorgänge an der Elektrode beeinflussen: Stromdichte, Lsl. des anodisch entstehenden Produktes und die Gschw., mit der die an dem Eisenoxyd gesättigte Lsg. von der Anode hinwegdiffundiert. Je

Digitized by Google

größer die Stromdichte, mit um so größerer Gschw. wird das entstandene Eisenoxyd fortgeschafft. Bleibt diese gleich, so muß der Eintritt des passiven Zustandes durch schnellere Bildung der ungelösten Decke beschleunigt werden. Größere Lsl. und größere Diffusionsgschw. suchen den aktiven Zustand zu erhalten. Bei Änderung der Laugenkonz. wird unter sonst gleichen Bedingungen eine Änderung der Diffusionsgschw. nicht auftreten; aber die Lsl. des Oxyds erfährt eine beträchtliche Änderung. Die Krassaschen Beobachtungen stimmen mit diesen Ausführungen überein; denn sowohl die Erhöhung der Laugenkonz., wie die Steigerung der Temp., die beide löslichkeitsfördernd wirken, suchen den aktiven Zustand des Eisens zu erhalten. Krassa sieht daher mit Haber und Goldschmidt[1] die Ursache der Passivität des Eisens in alkalischer Lsg. in der Bildung einer das Eisen bedeckenden Oxydschicht und führt noch als Stütze an, daß die sichtbare Bildung dieser Schicht in kochender starker Lauge dem Passivwerden vorangeht.

In seiner Unters. über die Passivität des Eisens hatte P. Krassa einige Arbeiten anderer Forscher besprochen, darunter die Ansichten von W. J. Müller und J. Königsberger[2], die auf Grund von Reflexionsversuchen geschlossen hatten, daß eine Oxydschicht von der Dicke, die Passivität erzeugen könnte, auf dem Eisen nicht vorhanden ist. Da Krassa die Anwendbarkeit der optischen Methode in diesem Gebiete bestreitet, so polemisieren Müller und Königsberger[3] dagegen und halten ihre Ansicht, daß die Annahme einer Oxydschicht zur Erklärung der Passivitätsphänomene weder notwendig noch hinreichend ist und mit den Tatsachen in Widerspruch steht, in vollem Umfange aufrecht. Hierauf erwidert dann P. Krassa[4], ohne daß es aber zur Einigung kommt.

Eine Stütze der Oxydhauttheorie der Passivität ist in einigen schönen Versuchen W. Manchots[5] zu erblicken, der schon früher[6] zeigen konnte, daß Ozon zum Nachweis ganz geringer Spuren von Oxyd auf Metalloberflächen zu dienen vermag. Gegen die Oxydtheorie bleiben zwei Einwände: Die Annahme einer Oxydschicht bleibt immer eine Hypothese, insofern ein Metall passive Eigenschaften besitzen kann, ohne daß man die geringsten Veränderungen

1) Jahrb. Elch. **13**. 419 (1906).
2) Ib. **14**. 346 (1907).
3) Z. f. Elektroch. **15**. 742.
4) Ib. **15**. 981.
5) Berl. Ber. **42**. 3942.
6) Jahrb. Elch. **14**. 178 (1907).

Digitized by Google

seiner metallischen Oberfläche wahrzunehmen vermag; die Annahme einer oberflächlichen Oxydation der passiven Metalle vermag nicht zu erklären, wie es zugeht, daß sich der passive Zustand mit der Zeit allmählich von selbst verliert. Der erste, u. a. von Müller und Königsberger vertretene Einwand ist aber hinfällig, denn die mit Ozon nachweisbare Oxydschicht kann so dünn sein, daß auf der Metallfläche, selbst wenn sie poliert war, nicht die geringste Veränderung sichtbar und daß auch mit der analytischen Wage nicht die geringste Gewichtszunahme zu erkennen ist. Auch der zweite Einwand ist nach Manchots Beobachtungen hinfällig, denn die Rk-fähigkeit des kalten Ag gegen O_3 verliert sich bei ruhigem Liegen allmählich von selbst. Man muß wohl schließen, daß sich der Kontakt des Oxydes mit dem Silber allmählich lockert. Von besonderem Interesse ist nun, daß sich beim Blei und vor allem beim Eisen mittels der Ozonrk. eine Oxydschicht feststellen ließ, wenn sie vorher einer passivierenden Behandlung unterworfen worden waren.

Damit ist experimentell gezeigt worden, daß auf der Oberfläche eines passiven Metalles eine Oxydschicht vorhanden ist, welche so fein sein kann, daß sie mit keinem der bisher bekannten Mittel nachzuweisen ist.

Bei einer Unters. über das elektromotorische Verhalten des Thalliums als Anode hat W. J. Müller[1] Tatsachen gefunden, die für die theoretische Deutung der Passivitätsphänomene nicht ohne Interesse sind. Es wurde das anodische Verhalten des Tl in Natronlauge, verd. Schwefelsäure und in Na_2SO_4-Lsg. untersucht und gefunden, daß das Tl sich in einem aktiven und in zwei passiven Zuständen befinden kann. Der eine davon ist durch Inlösunggehen als höherwertiges, in NaOH wahrscheinlich zweiwertiges Ion, der andere durch Verhalten als unangreifbare Elektrode charakterisiert. In verd. H_2SO_4 wurde eine eigentümliche Erscheinung beobachtet. Steigert man nämlich hier die an die Tl-Anode angelegte Spannung, so kommt man bald zu einer Grenze, wo weitere Spannungssteigerung keine Erhöhung der Stromstärke mehr zur Folge hat. Diese bleibt vielmehr unter Pulsationen konstant. Unter gleichen Umständen ist diese „Grenzstromstärke" der Oberfläche der Elektrode proportional. Durch Rühren wird sie erhöht. Diese Grenzstromstärke ist mit der passivierenden Stromstärke anderer Forscher identisch. Hieraus läßt sich auf Grund der Elektronentheorie der Passivität ein allgemeines Gesetz für die passivierende Wirkung sauerstoffhaltiger

1) Z. physik. Chem. 69. 460.

Digitized by Google

Anionen aufstellen: Die passivierende Wirkung eines Anions ist umgekehrt proportional der Lsl. der entstehenden Verb. in der Grenzschicht. An versch. Beispielen wurde die qualitative Übereinstimmung dieses Satzes mit den an versch. Metallen beobachteten Passivitätsphänomenen gezeigt.

Nach den vorhergehenden Beobachtungen von W. J. Müller[1] zeigt eine Thalliumelektrode in NaOH, verd. H_2SO_4 und in Na_2SO_4-Lsg. als Anode anomale Polarisationserscheinungen oder ein passives Verhalten, wie es Müller[2] schon früher beim Mangan in schwach alkalischen, phosphorsauren Lsgg. in ähnlicher Weise gefunden hatte. In 0,1 n NaOH geht Tl bis zu Stromdichten von 350 Milliamp./qcm einwertig in Lsg. bei einem Potential von etwa —0,75 Volt gegen die Dezinormalelektrode. Ist die Konz. der NaOH höher als 1 n, so beobachtet man, daß bei Steigerung des Potentials, das an eine Tl-Anode angelegt wird, diese bei etwa 150 Milliamp. einwertig, bei etwa —0,7 Volt in Lsg. geht, dann steigt das Potential unter Rückgang der Stromstärke auf etwa 0 bei $\pm$ 0,1, wo bis zu Stromstärken von 160 Milliamp. wieder ein einheitlicher Vorgang — Inlösunggehen als wahrscheinlich zweiwertiges Ion — vor sich geht. Dabei bedeckt sich die Elektrode mit Oxyd; bei etwa 150 Milliamp. Stromdichte folgt ein weiterer Rückgang der Stromstärke, wobei sich die Elektrode vollständig mit braunem Oxyd bedeckt. Jetzt entw. sich anodisch O_2 und O_3. Bei Rückgang der angelegten Spannung geht die Stromstärke auf einer Kurve zurück, wie sie für die Entw. von O_2 bzw. O_3 an einer unangreifbaren Elektrode beobachtet wird. In H_2SO_4 als Elektrolyten werden ähnliche Verhältnisse beoabachtet, desgl. in Na_2SO_4-Lsg.

Zur Erklärung dieser Passivierung glaubt Müller die Oxydhauttheorie nicht heranziehen zu dürfen, da das Thallium beim Passivwerden zuerst scheinbar blank ist und sich erst dann mit einer sichtbaren Oxydschicht bedeckt. Dieser Einwand dürfte aber nach dem Manchotschen Befunde nicht erheblich sein. Müller[3] zieht dann wieder seine Elektronentheorie der Passivität zur Erklärung heran und verteidigt diese gegen einige Einwürfe Fredenhagens.[4] Nach Müller ist die für die Passivierung von Metallen, bei denen der aktive Zustand der natürliche, stabile ist, maßgebende Größe die passivierende Stromdichte. Ferner ist der passivierende Einfluß einer

1) Z. f. Elektroch. **15**. 696; Z. physik. Chem. **69**. 460.
2) Ib. **10**. 755 (1905).
3) Jahrb. Elch. **13**. 418 (1906).
4) Ib. **15**. 423 (1908).

Digitized by Google

Konz-änderung des Elektrolyten nicht immer eine spez. Wirkung, sondern es spielen Erscheinungen der Lsl. mit. Denn der Passivierung geht ein Zustand voraus, in dem das Metall von einer Salzschicht bedeckt ist, die eine um so größere Dichte erreicht, je stabiler die aktive Form des Metalls ist. Die passivierende Stromstärke ist um so größer, je lsl. das gebildete Salz ist. Bei den sehr stabil aktiven Metallen Zn und Mn findet daher Passivität nur in Lsgg. ganz bestimmter Konz. statt; in allen anderen wird eine Ausbildung der Salzschicht, die die Stromdichte soweit steigert, nicht erreicht. Ist das Salz (basisches Salz, Oxyd, Hydroxyd) sehr schwer lsl. und bleibt die Elektrode bis zu verhältnismäßig hohen Stromdichten aktiv, so stellt sich die Erscheinung der Ventilzellen her; eine Gasschicht, wie sie G. Schulze[1] in der Oxydschicht annimmt, weist darauf hin, daß auch diese Metalle aktiv werden. Tritt dagegen die Passivierung leichter ein, so wird die Schicht sich gar nicht in der Dichte ausbilden können, daß sie beinahe isolierend wirken kann; am passiven Metall entw. sich O_2 oder es geht höherwertig in Lsg., und die Stromstärke kann bei Spannungserhöhung wieder ansteigen.

Die an Tl- und Fe-Elektroden beobachteten Tatsachen haben nach Müller ergeben, daß die passivierende Stromstärke an stabil aktiven Metallen wesentlich abhängt von der Lsl. des primär gebildeten Salzes in der Grenzschicht Metall-Elektrolyt. Damit ist ein neuer Gesichtspunkt für die passivierende Wirkung der Anionen gegeben, und zwar die allgemeine Parallele, daß die passivierende Stromstärke um so kleiner ist, je schwerer lsl. das gebildete Salz ist.

Einige weitere Beiträge zur Kenntnis des Eisenangriffes in der Erde durch vagabundierende Gleichströme von Straßenbahnen[2] rühren von F. Haber und P. Krassa[3] her. Es hatte sich früher ergeben, daß in Karlsruhe zwischen den Schienen der elektrischen Straßenbahn und den gußeisernen Röhren des Wasserleitungsnetzes ein Potentialunterschied besteht und daß je nach dem Vorzeichen dieser Spannung eine Korrosion der Schienen oder der Rohre stattfindet. In den früheren Veröffentlichungen war betont worden, daß von einer Unmöglichkeit des Angriffes bei einer kleineren Spannung als 1 Volt zwischen Rohr und Schiene nicht die Rede sein kann, sondern daß man Spannungen unter 1 Volt nur dort im allgemeinen als unbedenklich wird ansehen können, wo der Erdwid. von ähnlicher Größe

1) Jahrb. Elch. **15** 426 (1908).
2) Ib. **13**. 443 (1906).
3) Z. f. Elektroch. **15**. 705.

Digitized by Google

wie in Karlsruhe, nämlich rund 200 Ohm pro cbm Erde, zu sein pflegt. Es wird nun gezeigt, daß auch eine sehr viel kleinere Spannung zum Angriff genügt, wenn ein Spannungsverbrauch durch Wid. nicht in Betracht kommt.

P. Krassa und F. Bergius[1] haben diese bisher mit Gleichstrom ausgeführten Unterss. dann auch auf Wechselstrom und auf mehrfach umgepolten Gleichstrom ausgedehnt. Durch Wechselstrom von 15 bis 50 Perioden wird Gußeisen in Leitungswasser so gut wie nicht angegriffen. Gleichstromversuche, bei denen die Stromrichtung in Perioden von 1 bis 4 Stunden gewechselt wurde, ergaben in Leitungswasser keine Abnahme des Eisenangriffes gegenüber Versuchen ohne Wechsel der Stromrichtung. Der chem. Angriff des Gußeisens in Leitungswasser ist während des Stromdurchganges sehr beträchtlich und übersteigt den chem. Angriff im stromlosen Zustande um das Vielfache. Er ist von der Oberflächenbeschaffenheit sehr abhängig. Die Gußhaut bringt einen vorübergehenden Schutz des Eisens sowohl gegen elektrolytischen als auch gegen chem. Angriff hervor.

G. Schulze hatte bei seinen Unterss. über elektrolytische Ventilwirkung[2] wahrscheinlich gemacht, daß sich bei der Formierung der Ventilmetalle eine feste Haut und in ihren Poren eine dünne Gasschicht bildet, die man als den eigentlichen Träger der Ventilwirkung betrachten muß. Ist das Metall Kathode, so können die freien, neg. Elektronen die Haut durchdringen; ist es aber Anode, so ist eine hohe Spannung zum Stromdurchgang erforderlich. Denn jetzt enthält die Lsg. keine freien Elektronen, sondern nur neg. Ionen. Schulze hat nun[3] weitere Versuche zur Formierung von Aluminiumanoden angestellt und gefunden, daß die feste, aus Al_2O_3 bestehende Haut stets viel dicker ist als die Gasschicht und daß der weitaus größte Teil der Stromarbeit während der Formierung bis zur Maximalspannung zur Entw. von O_2 verbraucht wird. Um diese Gasentw. zu erklären, kann man annehmen, daß das Anodenmetall so rk-träge ist, daß es nicht schnell genug mit den zugeführten Anionen zu reagieren vermag. Es ist aber auch möglich, daß die Anionen bei hinreichend hohem Spannungsgefälle ihre neg. Ladung abgeben können, ehe sie durch die poröse Haut hindurch zur Elektrode gelangen. Für diese letztere Ansicht spricht die Beobachtung, daß die Spannung,

1) Z. f. Elektroch. **15**. 712.
2) Jahrb. Elch. **15**. 426 (1908).
3) Ann. Phys. [4] **28**. 787.

Digitized by Google

bei der ein Durchschlagen der schützenden Schicht durch Funkenentladung eintritt, von der Formierungsstromdichte und Temp. unabhängig ist.

Die Eigenschaften der Aluminiumanoden sind auch von H. W. Morse und C. L. B. Shuddemagen[1] eingehend behandelt worden.

Eine praktische Verwertung der Ventilwirkung bei Blitzableitern schlägt E. Ballois[2] vor.

Nach L. H. Walter[3] gibt eine Wolframelektrode in Form der Fäden einer Osramlampe eine typische Ventilelektrode, die in bezug auf ihre kritische Spannung zwischen Tantal und Aluminium zu stellen ist.

Nach Versuchen von M. Le Blanc und H. G. Byers[4] verhält sich metallisches Wolfram verd. Säuren gegenüber anodisch völlig inaktiv. Während der Elektrolyse nimmt die Anodenoberfläche in H_2SO_4 und HNO_3 ein bräunlich-grünliches Aussehen an, in HCl- und KCl-Lsg. bedeckt sie sich mit einer gelblichen Schicht, die in KOH lsl. und kaum wägbar ist. In Phosphorsäure und sauren Na-Phosphatlsgg. geht W sechswertig in Lsg., wohl weil Wolframsäure mit Phosphorsäure komplexe Verbb. zu bilden vermag. Bei gegebener Stromdichte nimmt die O_2-Entw. bzw. die Passivität mit fallenden Tempp. zu, bis bei 0° nur noch minimale Wolframmengen in Lsg. gehen. Steigende Stromdichten wirken wie fallende Temp. Eine geschmolzene Wolframprobe hatte größere Neigung im passiven Zustande zu verharren als eine gesinterte Probe. Die größere oder kleine Aktivität des Wolframs ist demnach von der Vorgeschichte des Metalles abhängig. Bei Verwendung von 1 n KOH als Elektrolyten erwiesen sich beide Wolframproben in weiten Grenzen als aktiv.

Die Abhängigkeit der Aktivität und Passivität des Wolframs von der Stromdichte und Temp. läßt sich kaum durch die Annahme einer schützenden Oxydschicht erklären. Als einfachste Erklärung bietet sich, wie früher beim Ni[5], die Annahme, daß es sich hier um ein Phänomen der Rk-gschw. handelt.

Ein Beitrag zur Theorie des Wehneltunterbrechers von L. Schön[6], demzufolge dieser Unterbrecher zwei getrennte Arbeitsweisen besitzen

---

1) Proc. Am. Acad. **44**. 367.
2) Lumière électr. [2] **3**. 355.
3) J. Inst. Electr. Eng. **43**. 547.
4) Z. physik. Chem. **69**. 19.
5) Jahrb. Elch. **11**. 365 (1904).
6) Dissert. Darmstadt 1909.

Digitized by Google

und bei hoher Unterbrechungszahl rein thermisch, bei geringer Unterbrechungszahl rein elektrolytisch wirken sollte, wird von P. Ludewig[1] in sehr kritischer Weise behandelt.[2] Die Schönsche Theorie ist auf Grund der experimentellen Nachprüfung Ludewigs abzulehnen. Die den Stromabschluß herbeiführende Gasblase besteht immer aus elektrolytisch abgeschiedenem Sauerstoff und thermisch gebildetem Wasserdampf. Schon während des Stromanstieges bildet sich eine den Stift teilweise bedeckende Gasblase. Die Tatsache, daß zu einer Unterbrechung beim Wehneltunterbrecher mit zunehmender Unterbrechungszahl eine immer geringere Gasmenge nötig ist, hat ihren Grund darin, daß a) während des Stromanstieges ein Teil des gebildeten Sauerstoffes durch seinen Auftrieb emporsteigt, und b) ein Teil des von der vorigen Unterbrechung herrührenden Gases mit zur folgenden verwendet wird. Beim Lochunterbrecher dagegen tritt die Bildung der Blase plötzlich am Schluß des Stromanstieges ein.

Ch. M. van Deventer und H. J. van Lummel veröffentlichen noch einmal ihre Abhandlungen[3] über galvanische Veredlung von Metallen[4] und fügen einige neue Versuche hinzu. Die Vff. bezeichnen die Zeit, die zum Ausgleich der elektrischen Ladungen zwischen zwei Metallplatten erforderlich ist, als „Regressionszeit“ und definieren einen Isolator folgendermaßen: „Ein Isolator ist eine Substanz, welche, in dünner Schicht zwischen zwei Zinkplatten gebracht, es ermöglicht, während einer nicht verschwindend kleinen Regressionszeit eine Potentialdifferenz zwischen den Platten zu handhaben.“ Tauchen nun zwei versch. Metalle, Zn und Al, in eine Elektrolytlsg., und ist das Al von einem Semiisolator, einer Oxydschicht, umgeben, so tritt eine Umkehrung der ursprünglichen Richtung des Stromlaufes zwischen beiden Metallen ein, das Al scheint dann edler als Zn, weil die Regressionszeit sehr groß ist im Vergleich mit der Durchströmungszeit für die leitenden Teile des Kreises und weil deshalb die Kontakte von Al mit Zn und von Zn mit Säure einen Stromlauf determinieren, bei welchem das Al den pos. Pol bildet, lange bevor die Potentialdifferenz von Säure und Aluminium auf 0 gesunken sein könnte. Die Vff. suchen diese Ansichten durch neue Versuche zu bestätigen, bei denen Mg, von Alkohol als Semiisolator umgeben, Zn in Säure gegenübersteht und edler als dieses erscheint. Man kann sogar ein Metall gegenüber demselben Metalle veredlen, wenn

1) Jahrb. Elch. **15**. 429 (1909).
2) Ann. Phys. (4) **28**. 175.
3) Jahrb. Elch. **15**. 426 (1908).
4) Z. physik. Chem. **69**. 136.

Digitized by Google

es in Alkohol eintaucht, wenn man also die Kette Zn^{I}/Säure/Semiisolator/Zn^{II} herstellt. Diese galvanische Selbstveredlung wurde mit Alkohol als Semiisolator beim Zn, Cd, Sn, Pb, Ni und Cu in versch. Säuren festgestellt. Auch eine Anzahl unedlerer Metalle konnten gegenüber normalerweise edleren durch Isolierung mit Alkohol veredelt werden.

Mit den Änderungen, die das Platin in seinem katalytischen und elch. Verhalten unter dem Einflusse des Wasserstoffsuperoxyds erfährt, hat sich K. Bornemann[1] beschäftigt. Es handelt sich zunächst wesentlich um das blanke Platin und um solche Rkk., welche zur Bildung oder Zers. von Wasser oder Wasserstoffsuperoxyd führen. Bornemann hatte früher bei Versuchen über die kathodische Entstehung des H_2O_2 gefunden, daß das Pt während der Versuche selbst starke Einbuße an katalytischer Kraft erleidet. Hohes Kathodenpotential wirkte auf die katalytische Kraft stärker inaktivierend als tiefes. Es schien, als ob die kathodische Polarisation selbst die inaktivierende Wirkung ausübte, Sauerstoff dagegen aktivierend wirkte. Andere Forscher fanden später umgekehrt, daß vielfach gerade kathodische Polarisation aktivierend auf die katalytischen Eigenschaften des Pt wirkt, anodische Polarisation aber inaktivierend. Der Widerspruch erklärt sich durch folgende Tatsache: Taucht man frisch geglühtes Pt in H_2O_2-Lsg., so findet zunächst stürmische O_2-Entw. statt, bald wird diese schwächer, und nach einer Reihe von Stunden hört sie ganz auf, sichtbar zu sein. Nach frischem Ausglühen findet wieder lebhafte O_2-Entw. statt. Das H_2O_2 selbst ist es also, welches in diesem Falle inaktivierend wirkt. Demnach wird kathodische Polarisation nur dann inaktivierend wirken, wenn sie H_2O_2-Bildung bewirken kann, d. h. immer nur dann, wenn elementarer O_2 zugegen sein kann. Hohes Kathodenpotential entspricht hoher H_2O_2-Konz., also stärkerer Inaktivierung, tiefes Potential schwächerer Inaktivierung. Wenn nun das Pt durch H_2O_2 katalytisch so stark verändert wird, so ist auch seine Veränderung in einem elch. Verhalten zu erwarten, besonders wird hierauf Rücksicht zu nehmen sein in solchen Lsgg., welche H_2O_2 enthalten.

Nach der übereinstimmenden Ansicht versch. Forscher kommen dem H_2O_2 zwei Potentiale zu, ein Reduktions- und ein Oxydationspotential, die aber bisher nur ungefähr bekannt sind. Es ergab sich nun, daß Pt-Elektroden, die durch H_2O_2 inaktiviert sind, stets ein höheres Potential aufweisen als schwach inaktivierte. Es gelang dann, für dieses

1) Z. f. Elektroch. 15. 673.

Digitized by Google

Reduktionspotential eine obere Grenze zu finden, nämlich — 0,69 Volt, berechnet auf eine 1-n H_2O_2-Lsg, gemessen gegen Wasserstoff in gleicher Säurekonz. Ein unterer Grenzwert für das Reduktionspotential ergibt sich aus der Bildung von H_2O_2 an Platinelektroden an möglichst stark inaktivierten Pt-Elektroden zu — 0,64 Volt, ebenfalls auf 1-n H_2O_2-Lsg. bezogen. Der wahre Wert des Reduktionspotentials dürfte also bei — 0,665 Volt liegen.

Bei der Festlegung von anodischen Zersetzungsspannungskurven an Platinelektroden in verd. H_2O_2-Lsgg. wurde an inaktivierten Elektroden bei — 1,23 Volt ein Knickpunkt beobachtet, der bei aktivierten Elektroden nicht zu finden ist. Dieser Knick fällt mit dem jüngst realisierten Sauerstoffpotential zusammen. Es scheint demnach, als ob das Potential der reversiblen Sauerstoffentw. jetzt realisiert ist, als ob es tatsächlich gelungen ist, die auffallende und so viel diskutierte Differenz zwischen dem bisher immer beobachteten Knick bei etwa — 1,08 Volt und dem Sauerstoffpotential durch Vorbehandlung der Elektrode mit H_2O_2 zu beseitigen.

Zur Erklärung dieser Verhältnisse nimmt **Bornemann** an, daß das reine Platin H_2O_2 katalytisch zersetzt. Bei dieser Zers. bildet sich ein katalytisch unwirksames Platinoxyd, das durch Behandlung mit starken Oxydationsmitteln, durch anodische Polarisation, durch starkes Erhitzen zerstört und in ein niederes, aktiviertes Platinoxyd übergeht.

Eine Schwierigkeit in der Erklärung des Knickpunktes — 1,23 Volt, die auch schon Bornemann hervorhebt, liegt darin, daß hier keine O_2-Entwicklung beobachtet wird.

Mit der Überspannung in org. Lsg-mitteln hat sich G. **Carrara**[1] beschäftigt. Daß ein Einfluß des Lsg-mittels auf die Überspannung vorhanden sein kann, geht u. a. aus den Darlegungen G. **Möllers**[2] über den Parallelismus zwischen Oberflächenspannung und Kapillaritätskräften hervor. Zur Unters. gelangten 1 n-Lsg. von H_2SO_4 und KOH in C_2H_5OH und in CH_3OH nach der Methode von **Coehn** und **Dannenberg**. Die Kathoden bestanden aus glattem Pt, Fe, Co, Ni, Au, Ag, Cu, Al, Cd, Mg, Pb und Hg. Die Knicke in den Stromspannungskurven sind nicht sehr deutlich und müssen weitgehend extrapoliert werden. Die in wäss. Lsgg. erhaltenen Überspannungswerte harmonieren bis auf das Blei gut mit den **Möller**schen Zahlen (s. Tabelle S. 356).

1) Z. physik. Chem. **69**. 75.
2) Jahrb. Elch. **15**. 420 (1908).

Digitized by Google

Metall	Überspannung in			
	Wasser		Methyl-alkohol	Äthyl-alkohol
	Möller	Carrara		
Pt glatt	0,08	0,02—0,10	0,10	0,05
Fe	0,23	0,21	0,26	0,23
Co	—	0,25	0,20	0,27
Ni	0,29	0,27	0,22	0,28
Au	—	0,35	0,23	0,25
Ag	0,39—0,49	0,38	0,23	0,25
Cu	0,415	0,42	0,22	0,28
Al	—	0,42	0,33	0,34
Cd	—	0,60	0,58	0,63
Mg	—	0,70	0,67	0,71
Pb	0,78	0,97	0,23	0,23
Hg	0,80	0,83	0,77	0,56

Demnach verwischen die Alkohole die charakteristischen Unterschiede im Verhalten der Metalle. Der Vf. sagt zum Schluß, daß die Natur des Lsg-mittels auf die kathodische Überspannung der Metalle von Einfluß sein kann, und das kann die Anomalien erklären, die bei der Auflsg. versch. Metalle durch Säuren in nichtwäss. Lsgg. zu beobachten sind.

Elektrolyse.

Allgemeines. — Einen trefflichen Vortrag über die Elektrolyse in der chem. Großindustrie hat B. Lepsius[1] gehalten. Er schildert vor allem die Gestaltung, welche die technische Elektrolyse der Chloralkalien im Laufe der letzten 20 Jahre genommen hat. Es sei hier der bemerkenswerte Schluß wiedergegeben: „Ein erbitterter, internationaler Kampf hat sich zwischen dem in Frankreich geborenen, in England aufgewachsenen und zur Weltherrschaft erstarkten Leblanc-Prozeß und seinen beiden jugendlichen Rivalen vor unseren Augen abgespielt. Durch den Solvay-Prozeß hart bedrängt, wird ihm verwehrt, an der enormen Entw. der chem. Ind. im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts gebührenden Anteil zu nehmen. In dem Maße jedoch, wie Salzsäure und Chlor für diese Entw. mitzuwirken berufen sind, vermag er seinen Besitzstand zu behaupten. Mächtige Gebiete entreißt ihm der belgische Gegner; viele Anlagen müssen unter gewaltigen Geldverlusten eingeschränkt oder ganz aufgegeben werden, vergeblich ist aber das Bemühen, ihm durch Ersinnen neuer Salzsäureverfahren auch noch den letzten Besitz zu

1) Berl. Ber. **42**. 2892.

Digitized by Google

rauben. In dem Maße vielmehr, wie Salzsäure und Chlor an dieser Entw. mitzuwirken berufen sind, vermag sich der Leblanc-Prozeß zu behaupten. Da ersteht in der Elektrolyse der Chloralkalien ein deutscher Gegner: die siegreiche Eroberung der Chlormarktes und der erfolgreiche Kampf des Ätzkalis gegen die Pottasche bringen so vernichtende Wunden, daß der hundertjährige Prozeß nicht länger standzuhalten vermag."

Eine Unters. der Elektrolyse mit dem Ultramikroskop rührt von J. J. Kossonogow[1] her. Er hat beim Hindurchschicken des elektrischen Stromes helle Punkte bemerkt, die er nicht als Staubteilchen usw. angesehen wissen will. Die absoluten Gschww. dieser hellen Punkte sind von derselben Größenordnung wie die von Kohlrausch gefundenen Gschww. der Ionen. Bei einer bestimmten „kritischen" Spannung treten dicht vor der Kathode sehr viele helle Punkte auf, die sich in starker Bewegung befinden.

Für Elektrolyte behält das Ohmsche Gesetz nur dann seine volle Gültigkeit, wenn man den Zustand kurz nach Stromschluß, bevor sich merkliche Konz-unterschiede im Elektrolyten herausgebildet haben, ins Auge faßt. Dann gilt die Kohlrauschsche Voraussetzung, daß kein Konz-gefälle vorhanden ist. Anders liegen die Verhältnisse nach längerem Stromdurchgang und A. Eucken zeigt[2] an der Hand der Nernstschen Ionenbewegungsgleichungen, daß diese mit dem Ohmschen Gesetze nicht in Einklang zu bringen sind. Demnach verliert das Ohmsche Gesetz während des stationären Zustandes in einem Elektrolyten seine Gültigkeit.

Die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei tiefen Tempp wird von W. G. Willcox[3] an Versuchen mit Lsgg. von Silbernitrat in Pyridin bis zu —55° herab bewiesen. Demnach ist das elektrochemische Äqu. in Übereinstimmung mit Versuchen bei höheren Tempp. während der Elektrolyse von der Temp-änderung unabhängig.

Um im Ostwaldschen Bromidvoltameter die Polarisation und Zellenwirkung zu vermeiden, ersetzt W. K. Lewis[4] die Platinkathode durch Silber und trennt sie durch eine poröse Zelle von der Anode. Der Kathoden- und Anodenraum ist mit einer KBr-Lsg. von genau derselben Dichte gefüllt. Außerdem ist die Kathode vollständig mit AgBr bedeckt.

---

1) Physik. Z. **10**. 976.
2) Ib. **10**. 97.
3) J. Physic. Chem. **13**. 383.
4) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1145.

Digitized by Google

Mit dem technisch interessanten Problem der trocknenden Kraft der galvanischen Endosmose hat sich W. Nernst[1] beschäftigt. Irgend welche Messungen über die trocknende Kraft der Endosmose sind bisher nicht angestellt worden. Schickt man durch eine feuchte Tonplatte einen elektrischen Strom hindurch, der pro Sekunde n Molekeln Wasser mit sich führt, und ist der Dampfdruck zu beiden Seiten der Platte π und π_0, so ist die bei der Trocknung geleistete Arbeit $A = n \cdot RT \ln \frac{\pi_0}{\pi}$. Auf Veranlassung von Nernst hat O. Brill den Dampfdruck zu messen versucht; indessen waren die Unterschiede selbst bei Anlegung von 40 bis 60 Volt zu gering, um quantitativ gemessen werden zu können. Anderseits läßt sich die Trocknungsarbeit aus der endosmotischen Steighöhe berechnen. Einige Überschlagsrechnungen zeigten, daß diese Steighöhe 1,32 Atm. betragen müßte, damit π um 0,1 % gegen π_0 verkleinert wird. Die beobachteten Werte sind aber sämtlich kleiner. Zur Trocknung von Pflanzenzellen, die einen osmotischen Druck von 4 bis 6 Atm. aufweisen, kann dieser Effekt aber nicht ausreichen. Demnach dürfte der Nutzeffekt der endosmotischen Trocknung, auf die man in der Technik schon größere Hoffnung gesetzt hatte, nur sehr gering sein.

Vorgänge an der Kathode. — Fr. Schmidt[2] empfiehlt die Anwendung einer Magnesiumkathode in allen solchen Fällen, in denen es auf Beseitigung der kathodischen Reduktion in alkalischen oder neutralen Lsgg. bei Abwesenheit von Schwermetallionen ankommt, ohne daß man wie beim Chromatzusatz einen neuen Stoff hinzufügen will, der dann wieder entfernt werden müßte.

Zur bequemen elektrolytischen Darst. von Amalgamen der Alkalien und Erdalkalien bringen McPhail Smith und H. C. Bennett[3] in ein Glasgefäß von 250 ccm Inhalt und 5,5 cm Durchmesser eine genügende Menge Quecksilber als Kathode. Der Strom wird durch einen in einem Glasrohr befindlichen Platindraht zugeführt. Das Quecksilber wird dann mit der Lsg. des Salzes übergossen. Die in diese Lsg. eintauchende Anode besteht aus einem dicken, zur Hg-Oberfläche parallelen Blech von 2,5 × 2,1 qcm Fläche. Von Bedeutung ist die Anwendung sehr reiner Salze, da schon geringe Mengen von Eisen oder Aluminium die Zers. des Amalgams durch das Wasser der Lsg. sehr stark beschleunigen. Bald nach Beginn der

1) Verh. Deutsch. Physik. Ges. **11**. 112.
2) Chem. Ztg. **33**. 911.
3) J. Am. Chem. Soc. **31**. 799.

Digitized by Google

Elektrolyse muß man das Hg mit den herauswachsenden Amalgamkristallen mittels eines Rührers gut durchmischen. Die Trennung der festen Amalgame von dem flüssigen Quecksilber kann geschehen, indem man die ganze Masse durch Sämisch Leder hindurchfiltriert. Es wurden so dargestellt die Amalgame des Cäsiums, Rubidiums, Kaliums, Natriums, Lithiums, Bariums, Strontiums und Calciums.

Über die Darst. von Elektrolyteisen, seine Zus. und seine thermischen Eigenschaften berichtet A. Müller.[1] Eine sorgfältige analytische Unters. der nach versch. Verfahren aus Sulfatbädern gewonnenen Eisenniederschläge ergab, daß dieses Elektrolyteisen stets durch geringe Mengen Schwefel verunreinigt ist. Das Schwefelminimum betrug 0,005% S. Man kann aber zu einem völlig S-freien Eisen kommen, wenn man Eisenanoden mehrere Male in Eisenchlorürlsg. unter Verwendung von Tonzellen als Diaphragmen umelektrolysiert und raffiniert, und hierbei den in die Anodenfl. übergehenden Schwefel täglich durch $BaCl_2$ ausfällt.

Auch der Kohlenstoffgehalt des Elektrolyteisens läßt sich bis zum Verschwinden bringen, wenn man von möglichst reinen Eisenanoden ausgeht, in porösen Tonzellen elektrolysiert, die Anodenfl. häufig erneuert, die Anode wiederholt durch Abbürsten mit verd. Salzsäure vom Schlamm reinigt, mit ruhenden Elektroden und Elektrolyten arbeitet und Staub und Schmutz durch eine Paraffinöldecke fernhält. Ferner dürfen keine hohen Stromdichten angewendet werden und müssen die Kathodenbleche sorgfälig von Fett und Öl befreit und dekapiert werden. Ein kohlenstoffreier Elektrolyt ist selbstverständlich anzuwenden. Ebenso leicht wie Kohlenstoff scheint auch das Mangan aus der Anode in die Kathode zu wandern. Im Elektrolyteisen wurden ferner an Verunreinigungen gefunden: Si, P, H und N. Die Gesamtmenge der Verunreinigungen kann 0,08 bis 0,17% betragen.

Höhere Tempp. üben auf die Beschaffenheit des Elektrolyteisens einen ungünstigen Einfluß aus. So war ein nach Merck bei 70° dargestelltes Produkt sehr porös und autoxydabel. Wendet man als Elektrolyten Ferroammoniumsulfat an, so ist eine 30proz. Lsg. zu empfehlen, bei Ferrochloridlsgg. aber stärkere Lsgg. Das Verfahren von Burgess und Hambuechen gab bei Zimmertemp. mit einer Stromdichte von 0,8 Amp. pro qdcm die beste Ausbeute, das Verfahren von Maximowitsch jedoch bei 0,5 Amp. Bei Anwendung von Ferrochloridlsgg. arbeitet man am vorteilhaftesten mit max.

1) Metallurgie **6**. 145.

Digitized by Google

0,7 Amp. Das niedergeschlagene Eisen ist hier um so dichter und gleichförmiger, je niedriger die Stromdichte und je konzentrierter der Elektrolyt ist.

Eine mikroskopische Unters. versch. Proben von Elektrolyteisen ergab das bemerkenswerte Ergebnis, daß dieses Eisen infolge von Gasblasen stets porös und infolge von Schwankungen in der Badkonz. stets mehr oder weniger geschichtet ist.

Bei der thermischen Unters. H_2-haltigen Elektrolyteisens traten außer den Umwandlungspunkten des α-, β- und γ-Eisens noch andere irreversibele thermische Haltepunkte auf, die Müller auf eine Rk. zwischen H_2 und Fe zurückführen will.

Mit den minimalen Mengen Schwefel, die sich nach den Angaben versch. Forscher stets im Elektrolyteisen vorfinden, hat sich auch A. Pfaff[1] beschäftigt. Er stellte sich ein Elektrolyteisen aus konz., schwachsaurer Ferrosulfatlsg. bei relativ hoher Stromdichte (2 Amp./qdcm) und hoher Temp. (70°) dar, wobei der Elektrolyt zweckmäßig durch Einblasen eines geeigneten Gases gerührt wurde. Die Anoden waren zum Zurückhalten des Anodenschlammes in Pergamentpapier eingehüllt. Ein auf diesem Wege hergestelltes Elektrolyteisen sollte nach Angaben von A. Müller[2] verhältnismäßig viel S enthalten (bis zu 0,0099%), während dies nach H. Lee[3] nicht der Fall sein sollte. In keiner der untersuchten Eisensorten erreichte der S-Gehalt 0,0001%, so daß die von F. Förster auf Grund der Leeschen Versuche gemachte Angabe, daß derartig abgeschiedenes Elektrolyteisen keinen Schwefel enthält, dahin zu modifizieren ist, daß äußerst geringe Spuren, weniger als 0,001%, nachzuweisen sind. Diese minimale S-Menge kann daher rühren, daß etwas Schwefel aus der Anode in Lsg. geht und kathodisch wieder abgeschieden wird. Er kann aber auch aus dem Sulfat des Elektrolyten herstammen und müßte dann auch in anderen, kathodisch aus Sulfatlsgg. abscheidbaren Metallen aufzufinden sein, wenn auch häufig, wie z. B. beim Elektrolytkupfer, mit großen Schwierigkeiten.

Mit der Kohlenstoffaufnahme durch Metalle bei der Elektrolyse aus wäss. Lsgg., vor allem durch Nickel, mit der sich schon mehrere andere Forscher beschäftigt haben, hat sich eingehend G. Lambris[4] befaßt. Er findet, daß diese C-Aufnahme durch das Nickel durch eine Gasrk. bedingt ist. Die Gase, welche C ins Ni liefern können,

1) Z. f. Elektroch. **15**. 703.
2) Metallurgie **5**. 145 (1909)
3) Dissertation Dresden 1906.
4) Z. f. Elektroch. **15**. 973.

Digitized by Google

sind CO_2, CO und C_2H_2. Alle Gase, welche weiter reduziert sind als C_2H_2, liefern keinen C im Ni. An Pt und Ni wird Oxalsäure zum Teil zu C_2H_2 reduziert; an Fe, Cu, Sn nicht. Demnach dürfte die C-Aufnahme bei der Elektrolyse des Ni aus oxalsaurer Lsg. durch das Entstehen von C_2H_2 bedingt sein. Der Kohlenstoff liegt im Elektrolytnickel in Form des Carbides vor.

Vor einiger Zeit hatte F. Förster darauf hingewiesen, daß die kathodische Absch. von Eisen und Nickel aus einfachen Salzlsgg. in ähnlicher Weise verzögert ist, wie dies für die Metallabsch. aus manchen Komplexsalzen vielfach festgestellt worden ist. Eine Zusammenfassung der Unterss. über das Eisen in bezug auf diesen Punkt hat F. Förster im zweiten Hefte der Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft[1] „Beiträge zur Kenntnis des elch. Verhaltens des Eisens“ gegeben. Förster faßt die Ergebnisse dieser schönen Unters. folgendermaßen zusammen.

Der von Th. Richards und Behr ermittelte Wert des Gleichgewichtspotentials $Fe/1\text{-}n\,FeSO_4$ $\varepsilon_h = -0{,}46$ bis $0{,}47$ Volt wird bestätigt und nachgewiesen, daß dieses Potential dem Gleichgewichte $Fe \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus$ entspricht. Dichtes wie fein verteiltes Eisen wird in neutraler Ferrosulfatlsg. aktiv und kann dann ein lange Zeit stromlieferndes galvanisches Element vom Daniell-Typus geben. Fein verteiltes Eisen wird in mäßig starker Alkalilauge nicht von selbst aktiv. Es wird aber aktiv und bleibt es lange Zeit, nachdem es eine kurze Behandlung mit naszierendem Wasserstoff erfahren hat. Insbesondere durch kathodische Polarisierung in Alkalilauge erlangt es eine beträchtliche, vom Grade seiner Verteilung abhängige Kapazität. In diesem Zustande zeigt Eisen gegen 2-n Kalilauge bei 18 bis 20° aus $\varepsilon_h = -0{,}86$ Volt; auch dieses Potential entspricht dem Gleichgewichte $Fe \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus$ und kennzeichnet den aktiven Zustand. Eisen ist — entsprechend auch vielen älteren Erfahrungen — stets aktiv, wenn es sich freiwillig mit Wassertoff belädt oder zwangsweise damit beladen wird. Es wird versucht, von dieser Tatsache ausgehend, die Le Blancsche Theorie, daß die Passivität des Eisens auf einer sehr kleinen Gschw. des Vorganges $Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus$ beruht, durch die Annahme weiterzuführen, daß im Zustande der Aktivität des Eisens dieser Vorgang durch einen Katalysator beschleunigt wird, und daß mit Eisen legierter Wasserstoff dieser Katalysator ist. Es ergibt sich, daß diese Vorstellung, unter Umständen mit der Oxydhauttheorie vereinigt, fast alle bisher betreffs der Passivität und

1) Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Heft 2.

Digitized by Google

Aktivität bekannten Erscheinungen einheitlich zu überblicken gestattet. Auch der umgekehrte Vorgang der elektrolytischen Eisenabsch. aus einfachen Ferrosalzen (Sulfat oder Chlorid) ist ein verzögerter. Das Absch-potential des Eisens aus diesen Lsgg. liegt bei gewöhnlicher Temp. für Stromdichten von 1 bis $91 \cdot 10^{-4}$ Amp./qcm bei $\varepsilon_h = -0{,}6$ bis $-0{,}7$ Volt, also weit über dem Gleichgewichtspotential des Eisens, und ist stärker mit der Stromdichte veränderlich als das Absch-potential des Kupfers bei der gleichen Temp. Bei steigender Temp. geht das Absch-potential des Eisens stark herab, viel stärker als es für Kupfer aus Kupfersulfatlsg. der Fall ist. Die elektrischen Leitff. von Ferrosulfat und Kupfersulfat zeigen im Betrage wie in dessen Temp-veränderlichkeit nur unerhebliche Unterschiede. Dem Befunde von Richards und Behr, daß wasserstoffhaltiges Eisen gegen 1n $FeSO_4$-Lsg. ein unedleres Potential als das in der Glühhitze reduzierte Eisen zeigt und unter Wasserstoffabgabe auf dessen Potential herabgeht, entspricht es, daß das Elektrolyteisen, wie bekannt, wasserstoffhaltig und sein Wasserstoffgehalt um so größer ist, je höher sein Absch-potential liegt. Das Elektrolyteisen ist daher um so wasserstoffreicher, je höher die Stromdichte, und je niedriger die Elektrolyttemp. ist; mittelbar wirkt gesteigerte Azidität vermindernd auf den Wasserstoffgehalt, da sie die Stromausbeute der Eisenabsch. und damit den auf diese entfallenden Anteil der Stromdichte herabsetzt. Bei gegebener Stromdichte geht bei gewöhnlicher Temp. das Absch-potential des Eisens anfangs herab und wird nach einiger Zeit konstant. Daher besitzen auch, wie schon Lenz fand, und jetzt bestätigt wird, die aufeinanderfolgenden Schichten des Elektrolyteisens einen zuerst abnehmenden und erst später konstant werdenden Wasserstoffgehalt.

Diese Veränderlichkeit des Wasserstoffgehaltes bedingt nach Lenz das Abblättern des Elektrolyteisens; dies wird dadurch bestätigt, daß das Abblättern ausbleibt oder schwächer wird, wenn die übereinander folgenden Eisenschichten keine oder geringe Unterschiede im Wasserstoffgehalte zeigen. Die Momente, welche diesen vermindern, kleine Stromdichte und höhere Elektrolyttemp., machen ihn auch unabhängiger von der Schichtdicke und wirken dem Abblättern entgegen. Bei höherer Temp. wurde auch für das Absch-potential des Eisens eine nur geringe zeitliche Änderung nachgewiesen. Hierdurch wird eine theoretische Begründung gegeben für die Erfahrung, daß man, um beliebig starke zusammenhängende Schichten von Elektrolyteisen aus einfachen Ferrosalzen zu erhalten, bei gewöhnlicher Temp. mit kleiner Stromdichte, mit größerer Stromdichte aber bei höherer

Digitized by Google

Temp. arbeiten muß. Da der durch letztere Bedingungen bezeichnete Weg raschere Gewinnung größerer Eisenmengen erlaubt, ist er der bessere. Alles durch elektrolytische Übertragung aus technischem Eisen hergestellte Elektrolyteisen enthält mindestens einige Zehntausendstel Kohlenstoff. Dieser gelangt wahrscheinlich in Gestalt einer aus dem Kohlenstoffe des Anodeneisens entstehenden kolloidalen Verb. in das Elektrolyteisen. Sei es, daß diese Verb. Sauerstoff enthält, oder kleine Rostmengen an Eisen unvermeidlich sind, stets enthalten die beim Ausglühen des Elektrolyteisens im Vakuum entweichenden Gase außer Wasserstoff sauerstoffhaltige Verbb.: Wasserdampf, Kohlenoxyd und Kohlensäure, deren Mengenverhältnisse durch das Wassergasgleichgewicht bestimmt werden.

Auf Veranlassung von Förster hat nun A. Schweitzer[1] die entsprechenden Verhältnisse bei der Nickelabsch. eingehender untersucht, mit denen sich auch fast gleichzeitig E. P. Schoch[2] beschäftigt hat. Schoch bestimmte das Potential des reinen, aktiven Ni gegen 1-n $NiSO_4$-Lsg. zu 0,48. Da er diesen Wert von beiden Seiten unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln, wie Ausschluß des Sauerstoffes der Luft, Vermeidung beträchtlicher H_2-Okklusion, erreichen konnte, betrachtet er diesen Wert als das wahre reversible Potential. Dieses Potential wird durch okkludierten H_2 erhöht, so daß das Ni dadurch „überaktiviert“ wird. Eine deutliche kathodische Ni-Absch. findet erst bei einer 0,2 bis 0,3 Volt höheren kathodischen Polarisation als 0,48 Volt statt, weil dabei H_2 mit abgeschieden wird.

Aus einer Betrachtung Schochs über das anodische Verhalten des Ni und über die Erscheinungen der Passivität geht hervor, daß er die Passivität nach Fredenhagen erklären möchte, ohne sich aber endgültig für diese und gegen die anderen Theorien zu erklären. Die Ionenbildungsgschw. des Ni ist sehr klein. Da die meisten anodischen Stromdichten dafür zu groß sind, scheidet sich also Sauerstoff ab und das Potential wird edler als 0,48 Volt. In Chloridlsgg. ist das Ni länger aktiv, weil das abgeschiedene Chlor mit dem Ni schneller reagiert als der Sauerstoff.

Schweitzer hat die Absch-potentiale des elektrolytisch dargestellten Nickels aus den Lsgg. seiner einfachen Salze in einer H_2-Atm. gemessen. Als Elektrolyten dienten $NiCl_2$-Lsgg. mit Borsäure- oder Chlorammoniumzusatz und $NiSO_4$-Lsgg. mit Borsäure- oder Natriumacetatzusatz bei versch. Tempp. Es ergab sich, daß die

1) Z. f. Elektroch. **15**. 602.
2) Am. Chem. J. **41**. 208.

Digitized by Google

Temp. sowohl wie die Stromdichte die Absch-potentiale in auffallendem Maße beeinflussen, viel mehr als beim Cu oder beim Hg. Da für die Annahme von Komplexbildung hier kein Grund vorliegt, so muß man eben die geringe Gschw. der Bildung von Ni-Ionen heranziehen, die durch diese Faktoren noch verlangsamt wird. Die Anodenpotentiale zeigen eine noch größere Abhängigkeit von der Stromdichte als die kathodischen Entladungsspannungen.

Die Versuche zur Bestimmung des Gleichgewichtspotentials von Ni in $NiSO_4$-Lsgg. führten bei gewöhnlicher Temp. zu Werten, die edler als die Absch-potentiale waren. Indessen sind die gefundenen Werte nur als angenähert zu betrachten, da das Ni bei der kathodischen Polarisation mit H_2 beladen wird, über dessen Einfluß noch zu wenig bekannt ist.

Ein längerer Beitrag zur Kenntnis der Elektrolyse von Kupferlsgg. rührt von Jean Meyer[1] her. Er beschäftigt sich mit der schon lange bekannten, wiederholt untersuchten und wohl auch genügend aufgeklärten Erscheinung, daß sich bei dieser Elektrolyse von Kupfersulfatlsgg. an der Kathode an Stelle oder auch neben dem elektrolytisch abgeschiedenen Kupfer Kupferoxydul findet, das technisch recht störend wirken kann. Diese Erscheinung war durch F. Förster u. a. durch die Einwirkung des primär abgeschiedenen Kupfers auf das Cuprisulfat unter Bildung von Cuprosulfat nach der Gleichung $Cu^{..} + Cu \rightleftarrows 2\,Cu^{.}$ und, bei Abwesenheit einer genügenden Menge Säure, durch darauffolgende Hydrolyse

$$Cu_2SO_4 + H_2O = Cu_2O + H_2SO_4$$

erklärt worden. Diese Annahme genügt sämtlichen beobachteten Erscheinungen. Aber Jean Meyer hält sie für unzureichend und gibt eine chem. Erklärung: $Cu + CuSO_4 + H_2O \rightleftarrows Cu_2O + H_2SO_4$. Diese Auffassung besagt, daß zunächst stets Kupfer abgeschieden wird und dann erst dieses rein chem. mit der umgebenden Lsg. unter Bildung von Cu_2O reagiert. Indessen ist diese Erklärung auch nicht ganz neu und, wie F. Förster[2] in einer eingehenden, die Mängel der Jean Meyerschen Arbeit aufdeckenden Kritik zeigt, u. a. schon lange vorher von F. Förster und O. Seidel[3] behandelt worden.

R. Lohnstein[4] hat zwischen zwei Ag-Elektroden eine Lsg. von Zucker, Glyzerin, Seignettesalz usw. gebracht, einen schwachen Strom hindurchgeschickt und die Bildung eines Ag-Spiegels beob-

1) Z. f. Elektroch. **15**. 12, 65; Bull. soc. chim. Belgique **22**. 259 (1908).
2) Z. f. Elektroch. **15**. 73; vgl. auch E. Abel, Z f. Elektroch. **15**. 155.
3) Z. anorg. Chem. **14**. 106 (1897).
4) Physik. Z. **10** 672.

Digitized by Google

achtet, dem er eine elektrolytische Entstehung zuschreibt, allerdings wohl nicht ganz mit Recht. Zweifellos bringt der Strom etwas Ag in Lsg. unter Bildung von Ag-Salzen. Aber diese Ag-Salze zersetzen sich ganz von selbst unter Ag-Absch., wie man es bei den verschiedensten Ag-Lsgg. beobachten kann, unter Spiegelbildung.

M. Le Blanc hat seine Unterss. über Zwitterelemente in Gemeinschaft mit D. Reichinstein[1] fortgesetzt. Nachdem früher ermittelt worden war, ob S, Se und Te in Alkalien und Säuren anodisch und kathodisch elektromotorisch wirksam in Lsg. gehen, und auch einige Wertigkeiten ermittelt waren, wurde das gleiche Verhalten beim J, As, Sb und P geprüft. Da ein Vergleich der Stromdichte-Spannungskurven einen Rückschluß auf eine etwa vorhandene elektromotorische Wirksamkeit des zu untersuchenden Elementes erlaubt, wurden diese Kurven für die vier in Frage stehenden Elemente aufgenommen. Eine schnelle Übersicht über die aufgenommenen Stromdichte-Spannungskurven erhält man durch Benutzung eines Koordinatensystems mit vier Feldern, indem man als Ordinaten die Stromstärken, bzw. die Stromdichten, je nach der Stromrichtung als + oder —, und als Abszissen die Potentiale aufträgt (Fig. 16).

Einige anodische Wertigkeitsbestimmungen des Jods bei 60° ergaben in 2-n H_2SO_4 den Wert 5,0; in 0,1 n-NaCl, versetzt mit wenigen Tropfen Na_2CO_3, die Werte 5,0 und 5,2; in 0,1-n HJO_3 den Wert 4,9. Demnach geht das Jod anodisch als JO_3' in Lsg. Man kann demnach auf elch. Wege leicht reine Jodsäurelsg. erhalten, indem man in einem mit reiner, mäßig verd. HJO_3-Lsg. beschickten und gegen Luft abgeschlossenen Anodenraum Jod oxydiert und für den durch ein Diaphragma abgeteilten Kathodenraum als Elektrolyten Schwefelsäure benutzt. Die durch den Strom übergeführten SO_4''-Ionen können durch Barytwasser entfernt werden. Kathodisch geht das Jod mit der Wertigkeit 1,5 in Lsg. Das Arsen geht anodisch in Schwefelsäure dreiwertig, kathodisch in 1,0-n KOH 3,5- bis 3,0-wertig in Lsg. Die anodische Wertigkeit steigt allmählich, indem die primär gebildete arsenige Säure noch zu Arsensäure oxydiert wird. Da bei der Elektrolyse einer arsenigsauren Lsg. kathodisch As abgeschieden wird, so liegt hier der Fall vor, daß sowohl das Element, wie seine niedere Oxydverb. anodisch und kathodisch polarisierend wirkt.

Auch das Sb erwies sich anodisch und kathodisch als elektromotorisch wirksam. Die kathodische Wertigkeit konnte nicht bestimmt

1) Z. f. Elektroch. 15. 261.

Digitized by Google

werden, die anodische in NaCl und HCl ist nach Elbs und Thümmel gleich drei.

Der Phosphor schließlich zeigte keine Andeutungen von anodischer oder kathodischer elektromotorischer Wirksamkeit.

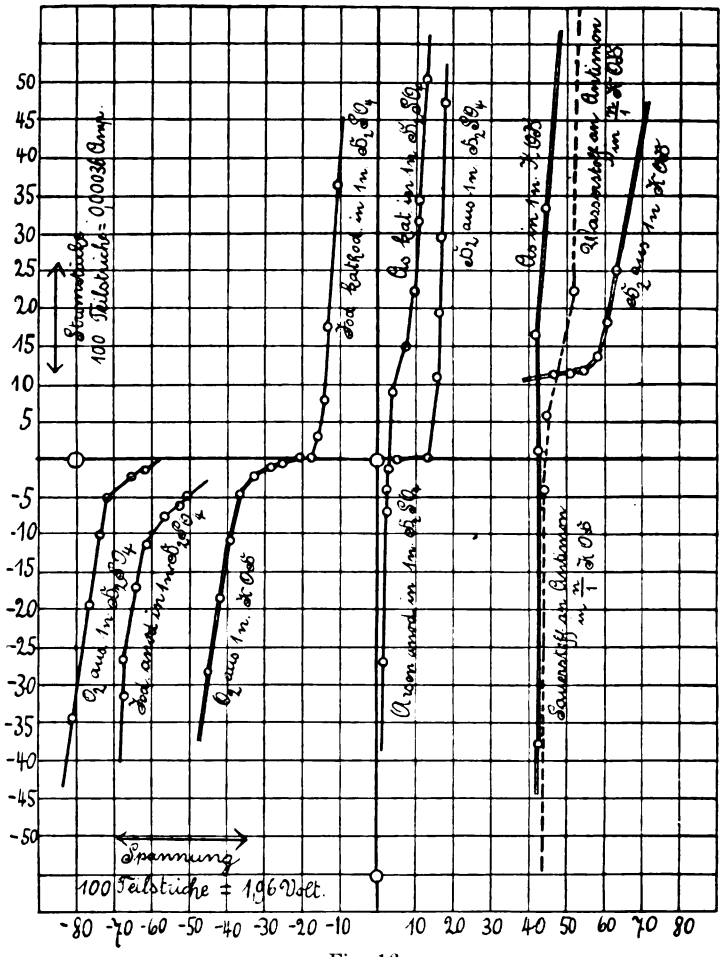


Fig. 16.

Mit dem Abblättern elektrolytisch niedergeschlagener Metalle hat sich G. G. Stoney[1] beschäftigt. Um die Größe der Spannung zu bestimmen, hat er auf der einen Seite eines Stahllineals von bestimmten Dimensionen Nickel elektrolytisch niedergeschlagen, worauf sich bei genügender Dicke der Ni-Schicht das Lineal so bog,

1) Proc. Lond. R. Soc. 82 A. 172.

Digitized by Google

daß die vernickelte Seite konkav wurde. Zur Berechnung der Größe der Spannung P aus der Dicke der Nickelschicht t, der Länge l und Dicke d des Lineals und aus der Biegung z leitet Stoney die Formel

$$P = {}^4/_3 \cdot E \cdot z \frac{d^2 + d \cdot t}{t \cdot l^2}$$

ab, wo E der Elastizitätsmodul des Lineals ist, der aber derselbe wie der des Ni-Niederschlages sein muß.

Die durch das Ni bewirkte Spannung kann recht beträchtliche Werte annehmen und ist bei dem Ni, welches bei höheren Tempp. gewonnen wurde, erheblich kleiner als bei dem, das bei Zimmertemp. niedergeschlagen wurde. Ebenso hat geringere Stromdichte höhere Spannung des Ni-Niederschlages zur Folge.

Durch Erhitzen bis zur Rotglut geht die Spannung zum Teil verloren.

H. E. Patten und W. R. Mott[1] haben versch. Metalle aus Acetonlsgg. ihrer Salze durch Elektrolyse zwischen Platinelektroden abgeschieden. Sie konnten so aus NaJ und SrJ_2 bei Zimmertemp. metallisches Na und Sr gewinnen, Cd, Sn, Sb, Bi und As aus ihren Chloriden mit niedriger Stromdichte, Fe und Cu aus ihren Chloriden hingegen mit größerer Stromdichte. Aus Natriumjodid und Aceton entsteht eine Verb. $NaJ \cdot 3\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$, die ihr Aceton aber schon an freier Luft verliert und in wasserfreies Natriumjodid übergeht.

Vorgänge an der Anode. — Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse wäss. Lsgg. war bisher stets nur an der Kathode beobachtet worden, wo der entw. Wasserstoff den zugeführten mol. Sauerstoff zu H_2O_2 reduziert. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an der Anode war bisher noch nicht beobachtet worden. Indessen ist es jetzt E. H. Riesenfeld und B. Reinhold[2] gelungen, durch Elektrolyse von konz. Kalilauge bei tiefen Tempp. anodisch etwas H_2O_2 nachzuweisen, so daß die Gleichung $2\,OH' + 2\,\oplus = H_2O_2$ nun realisiert ist. Als Elektrolysiergefäß diente ein U-rohr, das in ein Dewarsches Gefäß mit einer Kohlendioxyd-Alkoholmischung tauchte und mit einer 33 proz. Kalilauge gefüllt war. Als Anode diente ein Pt-Draht von 0,5 mm Dicke und 1 cm Länge, als Kathode ein Pt-Blech. Wegen des beträchtlichen Wid. des Elektrolyten bei tiefen Tempp. wurde als Stromquelle die Lichtleitung benutzt (220 Volt) und die Stromstärke konstant auf 0,05 Amp. gehalten. Nach zwei Stunden wurde die Elektrolyse unterbrochen und die

1) Chem. N. **100**. 319.

2) Berl. Ber. **42**. 2977; vgl. dazu auch F. Richarz, Berl. Ber. **42**. 4674.

Digitized by Google

Anodenfl. mit Permanganat titriert, sowie gegen Titanschwefelsäure geprüft. Es ergab sich, daß sich in merklichem Maße H_2O_2 an der Anode bildet, wenn auch in schlechter Stromausbeute. Das Optimum liegt bei -40^0. Bei Natronlauge entsteht merkwürdigerweise kein H_2O_2.

Die Sauerstoffentw. bei der Salzsäureelektrolyse mit Platinanode hat G. Pfleiderer[1] sehr eingehend untersucht. Wie Nernst[2] gezeigt hat, läßt sich das Verhältnis, in welchem sich der Strom bei der Elektrolyse eines derartigen Gemisches auf die beiden ausgeschiedenen Bestandteile verteilt, in dem Falle einer umkehrbaren Absch. berechnen. Bei der Salzsäureelektrolyse ist aber eine gewisse Überspannung erforderlich, so daß eine thermodynamische Berechnung des Mischungsverhältnisses nicht mehr möglich ist. Dasselbe Problem ist schon einmal von Haber und Grinberg[3] behandelt worden, die den maßgebenden Faktor in der Ionenverarmung an der Anode erblickten, obwohl sie diese nicht kannten. Um diese Ungewißheit zu vermeiden, hat sich Pfleiderer der rotierenden Anode bedient, bei der sich die Ionenverarmung exakt berechnen läßt, weil sich die Elektrode mit einer wohldefinierten Diffusionsschicht umgibt. Eucken[4] hat die Berechnung für die Ionenverarmung für die kathodische HCl-Elektrolyse durchgeführt. Eine Betrachtung des anodischen Grenzstromes macht es aber klar, daß die Sauerstoffentw. in den untersuchten Gebieten durch andere Faktoren als die Ionenverarmung bestimmt ist.

Die Versuche mit der rotierenden Anode ergaben nun, daß bei der Salzsäureelektrolyse mit Pt-Anode bei jeder Stromstärke eine bleibende Veränderung der Elektrode eintritt, welche sich durch Erhöhung der Spannung um ca. 0,5 Volt zu erkennen gibt und wahrscheinlich auf der Bildung einer Oxydhaut beruht. Eine merkliche O_2-Bildung an der Anode erfolgt nur, wenn die Elektrode mit der Oxydschicht bedeckt ist. Die Abhängigkeit der Sauerstoffentw. von der Stromstärke ist bei konstanter Zus. des Elektrolyten und unveränderter Elektrode durch die Gleichung $\lg i_2 = a \cdot \lg i_1 + b$ gegeben. Die Abhängigkeit von der HCl-Konz. läßt sich in dem Gebiete zwischen 0,1 und 1,5 n durch die Gleichung $b = b_0 + 2 \lg c$ ausdrücken. Die Sauerstoffentw. an der Anode faßt man am besten als eine katalytisch beschleunigte Einwirkung des Chlors auf Wasser

1) Z. physik. Chem. **68**. 49.
2) Ib. **22**. 539 (1897).
3) Z. anorg. Chem. **16**. 198, 329 (1898).
4) Jahrb. Elch. **14**. 336 (1907).

Digitized by Google

auf, $2\,Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2$. Die Anwesenheit des anodischen Platinoxyds scheint für diesen Vorgang notwendig und wesentlich zu sein. Die Katalyse der Sauerstoffbildung hängt außerdem mit den elektrochem. Entladungsvorgängen unzweifelhaft eng zusammen. Da die Konz. des O_2 in dem austretenden Gasgemisch kleiner ist, als dem Gleichgewicht der Rk. $2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,HCl + O_2$ entspricht, so erscheint das Resultat der Elektrolyse als eine Katalyse dieses Vorganges. Für die eigentliche Entladung trifft dies aber nicht zu; denn unmittelbar nach der Entladung ist die Konz. des O_2 wahrscheinlich sogar größer, jedenfalls nicht kleiner, als dem Gleichgewichte entspricht. Dagegen ist die Übergangsgschw. zwischen dem Konz- und dem gewöhnlichen Gaszustand für den O_2 erheblich kleiner als für das Chlor.

Mit der Unters. Doumers[1] über die gleichzeitige Entw. von Sauerstoff und Chlor bei der Salzsäureelektrolyse beschäftigen sich nun auch F. A. Gooch und F. L. Gates.[2] Sie führen die Elektrolyse bei versch. Salzsäurekonzz. zum Teil an Silber-, zum Teil an Platinanoden aus und messen die entw. Gasmengen. Die Befunde Doumers über das Verhältnis der entw. Chlor- und Sauerstoffmengen konnten nicht bestätigt werden. Das Verhältnis hängt von der Konz. der Lsg. ab, und zwar nimmt die Sauerstoffmenge mit abnehmender HCl-Konz. zu. Das O_2-Cl_2-Verhältnis hängt außerdem von der Größe der Anodenfläche ab und verschiebt sich mit wachsender Fläche zugunsten des Chlors. Die Doumersche Behauptung, daß das Verhältnis der bei der Elektrolyse von Salzsäure entw. Volumina Wasserstoff und Sauerstoff konstant und unabhängig von Stromstärke und Konz. der Lsg. ist, konnte in keiner Weise bestätigt werden. Für die Doumersche Berechnung der gleichen Gschw. der H- und Cl-Ionen ist demnach keine genügende Grundlage vorhanden. Die beobachteten Erscheinungen liefern kein Kriterium zur Entscheidung darüber, wieviel von dem frei gewordenen Sauerstoff durch elektrolytische Überführung entstanden, wieviel aber sekundär durch die Wirkung des abgeführten Chlors frei geworden ist.

Bei der Elektrolyse konz. $AgNO_3$-Lsgg. entw. sich an einer Platinanode kein Sauerstoff, sondern scheidet sich ein Superoxyd des Ag ab, dessen Zus. G. Baborowsky und G. Kuzma[3] untersucht haben. Im Gegensatz zu den Ergebnissen einer früheren Unters.[4],

1) Jahrb. Elch. **15**. 347, 440 (1908).
2) Z. anorg. Chem. **64**. 273.
3) Z. physik. Chem. **67**. 48.
4) Z. f. Elektroch. **14**. 196 (1908).

Digitized by Google

deren Ergebnisse sie zurücknehmen, schreiben sie dem Superoxyde die Formel Ag_3O_4 zu. Dieses Oxyd, das sich auch aus Ag_2SO_4-Lsgg. abscheidet, spricht nach Ansicht der Vff. dafür, daß das Ag in die achte Gruppe des periodischen Systems gehört, und soll imstande sein, Säure aufzunehmen, z. B. unter Bildung der Verb. Ag_7NO_{11}. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu der Unters. von Luther und Pokorny[1], die nur das Superoxyd AgO aufgefunden hatten.

Im Anschluß an diese Arbeit weist Margarete Bose[2] auf eine früher von ihr ausgeführte Unters. hin, in der sie für die anodische Silberperoxydabsch. in Nitrat- und Sulfatlsgg. dasselbe Potential gefunden hat.[3]

Fr. Fischer hatte früher[4] in Gemeinschaft mit K. Massenez über die Darst. von Ozon durch Elektrolyse gearbeitet und als geeignetsten Elektrolyten verd. Schwefelsäure, als bestes Elektrodenmaterial Platin in Übereinstimmung mit älteren Angaben gefunden. Mit vorher elektrolytisch polierten Elektroden gelang es dauernd und ohne Angriff des Elektrodenmaterials bei Innenkühlung durch Wasser von 13° Sauerstoff mit 23 Gewichtsproz. Ozon darzustellen; bei Innenkühlung durch $CaCl_2$-Lsg. von — 14° wurden 28 % O_3 erhalten. Als zweckmäßig hatten sich strichförmige Elektroden erwiesen, die durch Überziehen von Pt-Röhrchen mit Glas hergestellt worden waren. In Gemeinschaft mit K. Bendixsohn untersucht Fr. Fischer[5] nun, ob man die Innenkühlung der Anoden nicht durch Rotation in dem gekühlten Elektrolyten ersetzen kann. Bei Verwendung von Drahtelektroden mit 0,4 mm starken Drähten erhält man bei der Rotation höhere Ausbeuten als bei Stillstand; jedoch ist die absolute Konz. gering, weil die Strichbreite, d. h. der Drahtumfang, relativ groß ist. Sehr dünne Pt-Drähte bei der Rotation reißen ab, bei Stillstand werden sie infolge der Temp-erhöhung abgefressen. Hohe Ozonkonzz. erhält man mit rotierenden Folienelektroden, jedoch spielt die Güte der Einschmelzung und die richtige Lagerung der Striche in bezug auf die Kathode eine wichtige Rolle. Die höchste O_3-Konz. an einer rotierenden Scheibenelektrode betrug — 21,4 Gewichtsproz. O_3. In einer zweiten Abhandlung werden von denselben Vff. die Unterss. über die Ozonbildung an ruhenden Strichanoden fortgesetzt.[6] Die

1) Jahrb. Elch. **15**. 440 (1908).
2) Z. physik. Chem. **68**. 383.
3) Z. anorg Chem. **44**. 237 (1905).
4) Ib. **52**. 202, 229 (1906).
5) Ib. **61**. 13. 6) Ib. **61**. 153.

Digitized by Google

Konservierung der Elektrode durch Innenkühlung nach Fischer-Massenez läßt sich durch Rotation oder geeignete Lagerung der stillstehenden Elektrodenstriche ersetzen. Die hohe Ozonausbeute kann man statt durch Innenkühlung auch durch besonders schmale Platinstriche erzielen.

Über einige elch. Rkk., die das Schwefelion hervorruft, berichten M. G. Levi und E. Migliorini[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten. Levi hatte früher[2] in Gemeinschaft mit Voghera zeigen können, daß bei der Thiosulfatbildung außer den anodischen Oxydationsvorgängen sich kathodisch auch noch die Rkk.

$$SO_3'' + S'' + 2\oplus = S_2O_3'' \text{ und } SO_3'' + S = S_2O_3''$$

abspielen können. Die Vff. untersuchen nun das Verhalten des S'' gegen Natriumarseniat, Natriummolybdat und Natriumantimoniat, indem sie in den Kathodenraum eines elektrolytischen App. Natriumsulfidlsg., in den Anodenraum eine Lsg. des anderen Salzes brachten. Es ergab sich, daß bei der Elektrolyse das S''-Ion stets zu SO_4'' oxydiert wird. Ein Sulfosalz bildete sich nur in der Arseniatlsg., und überdies noch mit sehr schwankender Stromausbeute.

Ein Versuch, auf elektrolytischem Wege Thioameisensäure und Thioessigsäure zu erhalten, führte zu keinem Ergebnis. Es trat im Anodenraum stets eine erhebliche Menge von H_2S auf. Die Bildung des Schwefelwasserstoffes ist, wie besondere Versuche zeigten, darauf zurückzuführen, daß die S''-Ionen des Natriumsulfids aus dem Kathodenraum in den Anodenraum übergeführt werden und hier mit den H-Ionen der Anodensäuren zusammentreten. Bei Anwendung von H_2SO_4 als Anodensäure ist die im Anodenraum auftretende H_2S-Menge der durchgehenden Anzahl Coulombs ungefähr proportional. Bei höherer Stromstärke ist die H_2S-Ausbeute geringer, wohl weil S zu SO_4'' oxydiert wird.

Mit der Elektrolyse von Lsgg. der selenigen Säure haben sich C. Manuelli und G. Lazzarini[3] beschäftigt. Infolge der Zwitternatur des Se spielen sich bei dieser Elektrolyse nebeneinander die beiden Rkk. ab:

$$H_2SeO_3 + 2\,H_2 = Se + 3\,H_2O$$
$$2\,H_2SeO_3 + O_2 = 2\,H_2SeO_4.$$

Es entsteht also anodisch Selensäure, während sich kathodisch Selen abscheidet. Aus mehreren quantitativen Versuchen geht hervor, daß die Stromausbeute für beide Vorgänge mit der Verminderung der

1) Gaz. chim. **39**. I, 110.
2) Jahrb. Elch. **13**. 450 (1906).
3) Gaz. chim. **39**. I, 50.

Digitized by Google

Konz. der Lsg. an H_2SeO_3 und mit der Zunahme der Konz. an H_2SeO_4 abnimmt.

Bei der Elektrolyse wäss. Ammoniumkarbonatlsgg. zwischen Pt-Elektroden mit Gleichstrom erhält man nach Fr. Fichter und H. Kappeler[1] als Hauptprodukt an der Anode neben Sauerstoff Ammoniumnitrat. Maßgebend für eine gute Ausbeute ist eine Stromdichte an der Anode von 0,4 bis 0,6 Amp./qcm, eine Temp. von 50 bis 60°, eine Zus. der Lsg. etwa nach dem Verhältnis $^1/_2\,CO_3'' : NH_4' = 0{,}55$, und eine nicht zu weitgehende Verd., bis auf etwa 2 Grammäqu. pro Liter. Bei Innehaltung dieser Bedingungen stieg die Ausbeute bis auf 96,7 %. In einer NH_3-haltigen $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. herrscht eine OH-Ionenkonz., die für die Oxydation von NH_3 zu $NH_4 \cdot NO_3$ den günstigsten Wert besitzt. Saures Ammoniumkarbonat weicht nach der einen, mit NaOH versetztes NH_3 nach der anderen Seite vom günstigsten Wert ab, und beide geben darum schlechtere Ausbeuten. Dagegen eignet sich Ammoniumtetraborat ebensogut wie NH_3-haltiges $(NH_4)_2CO_3$ zu dieser Rk.

D. Miller[2] hat eine heiße Kochsalzlsg. zwischen Kupferelektroden elektrolysiert, wobei Kupferoxydul entsteht. Er hat dabei den Einfluß der Temp., der Stromdichte und der Konz. des Elektrolyten auf die Beschaffenheit des Cu_2O untersucht und gefunden, daß die Farbe um so dunkler wird, je größer die Partikelchen des Cu_2O sind. Diese Partikelchen sind um so größer, je höher die Temp. ist und je langsamer die Ausfällung erfolgt. Die Anwesenheit von Gelatine bewirkt die Entstehung amorphen Kupferoxyduls.

Vor einigen Jahren hatte J. N. Friend[3] gefunden, daß reines Eisen in völlig O_2- und CO_2-freiem Wasser nicht in Lsg. geht, wohl aber, wenn geringe Mengen CO_2 vorhanden sind, worauf es sich dann als Rost niederschlägt. Diese Beobachtungen stehen mit der elektrolytischen Theorie der Korrosion im Einklang, wie jetzt W. H. Walker[4] darlegt.

Wechselstromelektrolyse. — Mit Hilfe seines schon erwähnten Oszillographen[5] hat D. Reichinstein auch die Wechselstromelektrolyse untersucht[6] und die dynamische Charakteristik einer elektrolytischen Zelle gegeben. In einer eingehenden historischen Einleitung wird

1) Z. f. Elektroch. **15**. 937.
2) J. Physic. Chem. **13**. 256.
3) Carnegie Research Scholarship, Iron and Steel Institute.
4) Metallurgie **6**. 338.
5) Jahrb. Elch. **16**. 165 (1909).
6) Z. f. Elektroch. **15**. 913.

Digitized by Google

dargelegt, daß sich nach M. Wiens Unterss. eine Fl-zelle einem Wechselstrom gegenüber wie ein Wid. mit dahinter geschalteter Kapazität verhält. „Jedoch ist dieser Wid. stets größer, als er sich aus den Dimensionen der Zelle und der Leitungsfähigkeit der Fl. ergibt. Es tritt also bei Wechselstrom zu dem wahren Wid. (W) noch ein Wid. (Δw) hinzu .... Δw nimmt näherungsweise proportional der Elektrodenfläche und Schwingungsfläche des Wechselstromes ab.“ Es war also das Wesen des hierin liegenden Energieverlustes zu untersuchen. Dies geschah durch Aufnahme der „dynamischen Charakteristik“, d. h. der Stromspannungskurven aus den momentanen Werten der Spannung und den zugehörigen Stromwerten, mit Hilfe des Duddellschen Oszillographen. Auf die Bedeutung dieser dynamischen Charakteristiken zur Erforschung von Leitungsvorgängen jeder Art hat zuerst H. Th. Simon hingewiesen und geeignete Methoden zu ihrer Beobachtung ausgearbeitet.

Reichinstein hat die dynamische Charakteristik der beiden Zellen $Pt—H_2SO_4—Pt$ und $Cu—KCN—Cu$ aufgenommen.

Eine Diskussion dieser und anderer Wechselstromelektrolysen läßt eine Teilung der Erscheinung in zwei Klassen zu. 1. Erscheinungen, die praktisch durch Fehlen solcher Energieverluste gekennzeichnet sind, die infolge von einseitig verlaufenden elch. Vorgängen an ein und derselben Elektrode auftreten; z. B. die Zelle $Pt—H_2SO_4—Pt$ entw. unter den angewendeten Versuchsbedingungen kein Gas. 2. Erscheinungen, die durch einseitig an einer Elektrode verlaufende elch. Vorgänge gekennzeichnet sind; z. B. die Wechselstromelektrolyse der Zelle $Cu—KCN—Cu$ führt zur Auflösung des Cu und zur Gasentwicklung.

Die Unters. der ersten Klasse der Erscheinungen läßt die Gültigkeit der Zers-spannungsregel bei Wechselstromelektrolyse feststellen. Die dynamischen Charakteristiken führen dabei zu einem dynamischen Zers-spannungswerte, der die Überspannung nicht mit einschließt. Die Vorgänge der zweiten Klasse der Erscheinungen lassen sich allgemein als eine Konkurrenz der Größe der Frequenz des Wechselstromes mit irgendeiner Größe der chem. Kinetik auffassen. Die dynamische Charakteristik erlaubt die Größe des Energieverlustes in Form von einem Ohmschen Wid. quantitativ festzustellen, sowie die Grenzcharakteristik und den Grenzwert der Kapazität zu bestimmen.

Bei allen untersuchten elektrolytischen Zellen ließ sich mehr oder weniger ausgesprochene Ventilwirkung beobachten.

Im allgemeinen kann man sich eine elektrolytische Zelle als einen variabeln Kondensator mit einem parallel zu ihm geschalteten

Digitized by Google

variabeln Ohmschen Wid. (= stofflicher Energieverlust) und mit zwei hintereinander zum Kondensator geschalteten Widd. (= elektrolytischer Wid. und Energieverlust durch Ventilwirkung) vorstellen.

Das Problem der Polarisationskapazität ist nach alledem mit dem Problem der elektrolytischen Ventile eng verbunden.

In ähnlicher Weise wie Reichinstein ist auch A. H. Taylor[1] vorgegangen und hat die dynamische Charakteristik von Aluminiumelektroden in Ammoniumboratlsgg. bei 20° aufgenommen. Während man bisher auf Al-Elektroden nur Gleichstrom einwirken ließ, wurde von Taylor Wechselstrom benutzt. Auf Grund seiner Ergebnisse kann Vf. dann die G. Schulzesche Theorie der Ventilwirkung weiter ausbauen. Er führt aus, daß die Wirkung der Al-Zelle auf der Bildung einer Gasschicht beruht, die sich zwischen der oxydierten Al-Oberfläche und einer für die Lsg. durchlässigen, aus $Al(OH)_3$ bestehenden schleimigen Haut einlagert. Unter dem Einfluß der aus den Al_2O_3-Kathoden austretenden Elektronen wird die Gasschicht leitend. Die Ventilwirkung nimmt mit zunehmender Frequenz des Wechselstromes ab, die Kapazitätswirkung hingegen zu. Die Ventilwirkung wird durch Entfernen der schleimigen Aluminiumhydroxydhaut durch Reiben oder Schütteln erhöht.

Den Einfluß der Temp. auf die Polarisation einer elektrischen Ventilzelle hat M. G. Athanasiadis[2] untersucht, indem er den Polarisationsstrom in Lsgg. von $Na_2(NH_4)PO_4$, K_3PO_4 und ähnliche Elektrolyten zwischen einer C- und Al-Elektrode bei Tempp. zwischen 14° und 90° maß. Die Polarisation nimmt mit steigender Temp. ab. Bei einer Steigerung der angelegten Spannung strebt der Polarisationsstrom einem Grenzwerte zu, dessen Größe von den Elektrolyten abhängt.

Schmelzflußelektrolyse. — Eine gute Übersicht über die neuere Entw. der neueren Forschungen über die Elektrolyse geschmolzener Salze rührt von R. Lorenz[3] her.

Über die schmelzelektrolytische Absch. der Alkalimetalle aus Ätzkalien und die Lsl. dieser Metalle in der Schmelze berichtet G. von Hevesy.[4] Die bei der schmelzelektrolytischen Absch. von Metallen auftretende Ungültigkeit des Faradayschen Gesetzes sucht R. Lorenz auf die Lsl. dieser Metalle in den Schmelzen zurück-

1) Ann. Phys. [4] **30**. 987.
2) J. de Phys. [4] **8**. 675.
3) Wallach-Festschrift, S. 513.
4) Z. f. Elektroch. **15**. 529.

Digitized by Google

zuführen. Aber während Lorenz noch zwischen den Annahmen einer echten und einer kolloidalen Lsg. schwankte, wird hier durch die Unters. der Gemische von Na und NaOH der Beweis erbracht, daß tatsächlich echte Lsgg. vorliegen. Es wurden zuerst Lsgg. von Na in geschmolzenem NaOH bei versch. Tempp. dargestellt. Die Sättigungskonzz. sind aus folgender Tabelle zu ersehen.

t^0	g Na in 100 g NaOH	t^0	g Na in 100 g NaOH
480°	25,3	670°	9,5
600°	10,1	760°	7,9
610°	9,9	800°	6,9.

Der Beweis dafür, daß hier echte Lsgg. vorliegen, wurde dadurch erbracht, daß durch Auflsg. eines in NaOH unlsl., in Na aber lsl. Stoffes, wie Tl, Cd, Au, eine Abnahme des Metallgehaltes der Schmelze eintritt, und daß diese Abnahme den Gesetzen der Lsl-verminderung gehorcht. Bemerkenswert ist noch die Anwendbarkeit der Nernstschen Theorie der Lsl-erniedrigung auf die Na-Lsgg. in geschmolzenem NaOH.

Elektroanalyse.

Von A. Classen[1] werden die neuen Einrichtungen beschrieben, die im Aachener Laboratorium zur Ausführung von Elektroanalysen mit bewegten Elektroden dienen sollen.

Einen Kompensationsapp. für elektroanalytische Schnellmethoden hat A. Fischer[2] konstruiert, mit dem er die einzelnen Elektrodenpotentiale während der Elektrolyse beobachten kann.

Die Verwendung von Aluminiumschalen, die mit einem ganz dünnen Kupferblech plattiert sind, empfehlen J. Formánek und Fr. Peč[3] zur elektroanalytischen Bestimmung versch. Metalle.

H. Wölbling[4] hat von Heräus-Hanau eine Drahtnetzelektrode aus Platiniridium anfertigen lassen, die sich zur Verwendung in einem von A. Fischer angegebenen Rotationsstativ vorzüglich eignen soll.

Eine eingehende Studie über die Brauchbarkeit der Quecksilberkathode rührt von W. Böttger[5] her. Das von E. F. Smith herrührende Verfahren zur Absch. gewisser Metalle an einer Hg-Kathode

1) Z. f. Elektroch. **15**. 601.
2) Chem. Z. **33**. 337.
3) Ib. **33**. 1282.
4) Ib. **33**. 564.
5) Berl. Ber. **42**. 1824.

Digitized by Google

hatte in der Hand versch. Forscher zu ungünstigen Ergebnissen geführt, so daß Böttger eine Abänderung des Verfahrens vorschlägt. Böttger unterbricht die Elektrolyse, z. B. die elektroanalytische Bestimmung von Zn aus Zinksulfatlsg., in der Weise, daß er zu der Fl. eine geeignete (etwas mehr als die äqu. bis mehrfache) Menge 2-n Natriumacetatlsg. gibt, nach Durchmischen der Fl. den Rührer, dann den Strom abstellt und danach die Fl. abhebert. Das Amalgam wird mehrere Male mit Wasser und dann nacheinander mit Alkohol und Äther gewaschen. Der nicht abheberbare Äther wird mit Filtrierpapier aufgesaugt und der Rest durch Überleiten von Luft verdampft, worauf das Amalgam direkt gewogen wird.

Die Anwendung der elektrolytischen Schnellmethoden wird von T. Sl. Price und T. C. Humphreys[1] erörtert. Die versch. Methoden werden dargelegt und mit den im nichtbewegten Zustande ausgeführten elektroanalytischen Methoden verglichen.

Im Anschluß hieran bringen die Vff. ein Schnellverfahren zur Analyse von Messing auf Kupfer und Zink, bei dem die Perkinssche zylinderförmige rotierende Drahtkathode benutzt wurde. Es wurde die Tatsache bestätigt, daß Salpetersäure die Absch. von Cu unvollständig macht; bei Anwesenheit von H_2SO_4 gelingt aber die völlige Absch. des Cu. Die Vff. empfehlen folgende Vorschriften: Man löst 0,7 g Messing in 4 ccm konz. HNO_3 und etwas Wasser auf, verd. im Elektrolysiergefäß auf 75 bis 100 ccm, fügt 1 ccm konz. H_2SO_4 hinzu und elektrolysiert mit 3 Amp. und 4 Volt, wobei sich das Cu nach 20 bis 30 Minuten abgeschieden hat. Die Lsg. und die Waschwässer werden eingedampft, bis H_2SO_4-Dämpfe entweichen, und bis zur beginnenden Zn(OH)-Ausscheidung mit NaOH versetzt. Man löst mit NH_3, filtriert das $Fe(OH)_3$ ab, macht essigsauer und elektrolysiert mit 2 Amp. und 4 bis 5 Volt das Zn auf die verkupferte Kathode, was ca. 20 Minuten währt.

Enthält das Messing auch Zinn und Blei, so verd. man nach dem Auflösen der Legierung in HNO_3 mit 5 ccm Wasser und filtriert die Metazinnsäure ab. Nach dem Eindampfen des Filtrates auf dem Sandbade werden 3 ccm H_2SO_4 hinzugefügt, worauf verd. und vom $PbSO_4$ abfiltriert wird. Nun scheidet man das Cu aus der auf 75 ccm verd. Lsg. mit 2,5 Amp. und 2,5 Volt in 5 bis 10 Minuten oder mit 0,5 Amp. und 2 Volt in ca. 20 Minuten ab, fügt zu der Lsg. 9 ccm konz. Ammoniaklsg., kocht auf, filtriert und elektrolysiert das Zink mit 2 Amp. und 3 bis 4 Volt in 20 bis 25 Minuten heraus.

1) J. Soc. Chem. Ind. **28**. 117.

Digitized by Google

Über einige elektroanalytische Schnellfällungen und -trennungen berichten H. Alders und Stähler.[1] Sie benutzen ebenso wie W. Böttger (siehe oben) eine Quecksilberkathode. „Ein kleines, dünnwandiges Stehkölbchen aus Jenaer Glas von 75 bis 100 ccm Inhalt mit kurzen, 25 mm weitem Halse ist am Boden mit drei eingeschmolzenen, kurzem, ca. 0,6 bis 0,7 mm starken Platindrähten versehen. Der Boden ist nach oben gewölbt, wodurch das als Kathode dienende Quecksilber eine ringförmige Gestalt annimmt, so daß man bei großer Kathodenoberfläche ein möglichst geringes Quantum dieses Metalles benötigt. Durchschnittlich sind 40 g Quecksilber erforderlich, die Zelle selbst wiegt ca. 20 g.“ „Als Anode dient eine flache, 20 mm im Durchmesser große Spirale aus 2 mm starkem Platiniridiumdraht; die 10 cm lange Achse führt durch ein kleines Trichterchen in die Zelle. Die letztere soll Verluste durch Verspritzen der Fl. während des Rotierens verhindern.“

„Das Kölbchen wird mit den drei Platinfüßen auf ein blankes Kupferblech gestellt, welches mit der Kathode der Akkk-batterie verbunden wird. Die Spiralanode verbindet man mit einem Rotierer, der durch einen Elektromotor mit Tourenregulierung auf 400 bis 600 Touren pro Minute gebracht werden kann. Als Elektrolysierstrom wandten wir im allgemeinen einen solchen von 4 bis 6 Amp. an.“ Mit dieser Apparatur wurde Quecksilber aus salpeter- und schwefelsaurer Lsg. bestimmt, ferner Kupfer und Silber; beim Zink, Eisen und Blei erwies sich die Oxydation des Amalgams während des Auswaschens als recht störend. Von Trennungen seien erwähnt: Trennung des Hg vom As, des Pb aus phosphorsaurer Lsg. von As.

Eine Vorschrift zur Schnellelektrolyse, die eine gewisse Ähnlichkeit mit der vorhergehenden hat, bringt H. Filippo Izn.[2] Seine Spiralanode rotiert aber nicht. Jedoch soll das am Boden des Kölbchens liegende Quecksilber von selbst eine drehende Bewegung annehmen. Es wird mit 6 bis 10 Volt und 2 bis 4 Amp. elektrolysiert. Dauer: 20 bis 70 Min.

Eine Schnellmethode mit ebenfalls stationären Elektroden schlägt auch J. T. Stoddard[3] vor. Er schlägt Cd, Cu, Ni, Ag und Zn mit starken Strömen nieder und will dabei gute Niederschläge erhalten. Diese Angabe steht aber mit vielen anderen Beobachtungen im Widerspruch.

---

1) Berl. Ber. **42**. 2685.
2) Chem. Weekblad **6**. 226.
3) J. Am. Chem. Soc. **31**. 385.

Digitized by Google

E. F. Smith hatte früher[1] zeigen können, daß sich die Halogensalze versch. Metalle mit Hilfe der Quecksilberkathode und einer rotierenden Silberanode quantitativ bestimmen lassen. J. S. Goldbaum und E. F. Smith[2] zeigen nun, daß sich auch Ammoniumchlorid, -bromid und -rhodanid in gleicher Weise bestimmen lassen. Es wurden dann noch Versuche mit CsCl, RbCl und LiCl angestellt, die beim Lithiumchlorid zufriedenstellende Ergebnisse lieferten, während Rubidium- und Cäsiumamalgam sich zu leicht zersetzen. LiCl kann leichter elektrolytisch als gravimetrisch bestimmt werden.

Es wurden dann noch Versuche zur Trennung der Alkalien mit versch. Spannungen unternommen. Indessen liegen die Zersspannungen von K- und NH_4-Salzen so dicht zusammen, daß eine Trennung nicht möglich war. Hingegen ließ sich Natrium von sämtlichen anderen Alkalien, Kalium von Rb, Cs und Li, Cäsium von Rb und Lithium von Rb und Cs unter Anwendung geeigneter Zersspannungen trennen.

J. S. Goldbaum und E. F. Smith[3] konnten auf ähnliche Weise auch die Erdalkalien aus Lsgg. ihrer Chloride voneinander trennen, wenn eine Lsg. von $BaCl_2$ und $SrCl_2$ vorlag. Ein Gemisch von $BaCl_2$, $SrCl_2$ und $CaCl_2$ konnte aber nicht quantitativ zerlegt werden.

Zwei Metalle können aus einer Lsg. durch den elektrischen Strom nur dann niedergeschlagen werden, wenn ihre Zers-spannung geringer als die des Wasserstoffes ist. Eine Trennung beider Metalle bei konstanter Stromstärke ist nach einer Theorie Bancrofts dann möglich, wenn man ein drittes Metall hinzufügt, dessen Zers-spannung zwischen denjenigen der beiden anderen Metalle liegt und in der Lsg. nicht passiv wird. Auf Grund dieser Theorie hat H. W. Gillet[4] eine Trennung von Cu und Ag in Ammoniumtartratlsg. unter Zufügung von Blei versucht. Indessen wurde das Kupfer hier passiv. Eine Trennung von Silber und Blei mit Kupfer als schützendem Metall gelang aber in Phosphatlsg. Einen praktischen Wert hat diese Trennung aber nicht.

Zur elektrolytischen Bestimmung von Nickel in Nickelerzen löst C. S. Tatlock[5] 5 g des fein gepulverten Erzes in Salz- oder Salpetersäure auf und dampft zur Trockne ein. Nach dem Aufnehmen mit Wasser wird mit Bromwasser oxydiert und Eisen und Mangan durch

1) Jahrb. Elch. **14**. 375 (1907).
2) J. Am. Chem. Soc. **30**. 1705.
3) J. Am. Chem. Soc. **31**. 900.
4) J. Physic. Chem. **13**. 336.
5) Z. analyt. Chem. **48**. 433.

Digitized by Google

Ammoniak ausgefällt. Nach dem Wiederauflösen in Salzsäure wird nochmals mit NH_3 gefällt und das Filtrat mit 2 bis 4 Amp. bei 30° mit 3 bis 4,5 Volt 1 bis 2 Stunden elektrolysiert.

P. Bruylants[1] hat eine rasche elektrolytische Bestimmung des Kobalts ausgearbeitet, die in ammoniakalischer Lsg. mit 1,35 Volt vor sich geht. In oxalsaurer Lsg. erhält man stets ungenaue Ergebnisse.

In Gemeinschaft mit H. L. Read hat F. A. Gooch[2] die schon häufig versuchte elektrolytische Bestimmung von Chlor in Chlorwasserstoffsäure unter Anwendung einer Silberanode untersucht. Nach einer kritischen Besprechung der bisher angegebenen Methoden wiederholen die Vff. versch. Vorschriften unter vielseitiger Änderung der Versuchsbedingungen, indem sie feststehende und rotierende Silber-, versilberte und Platinanoden benutzen. Es ergab sich dabei aus einer größeren Anzahl von Versuchen das bemerkenswerte Resultat, daß die elektrolytische Bestimmung des Chlors der Chlorwasserstoffsäure keineswegs ein genaues Verfahren ist. Die Ergebnisse sind sehr unregelmäßig und immer zu niedrig.

Nach G. W. Morden[3] läßt sich Thallium aus essigsaurer, mit Na-Acetat versetzter Lsg. elektrolytisch niederschlagen. Jedoch muß es gegen Oxydation geschützt werden. Aus einem sauren Elektrolyten läßt es sich mittels der Hg-Kathode abscheiden, wenn man vorher etwas Zink abgeschieden und so ein Zinkamalgam gebildet hat.

F. A. Gooch und F. B. Beyer[4] benutzen ihren Filtertiegel[5] zur elektrolytischen Bestimmung von Blei und Mangan. Das Blei scheidet sich aus der salpetersauren Lsg. anodisch als PbO_2, das Mangan als $MnO_2 \cdot H_2O$ ab.

Bei der anodischen Bestimmung des Mangans hat C. N. Otin[6] gelegentlich eine kathodische Absch. von metallischem Mn beobachtet, die einen Anodenverlust bis zu 7% zur Folge hatte und besonders bei hohen Stromdichten auftrat. Durch Zusatz von Ammoniumsulfat läßt sich diese kathodische Absch. metallischen Mangans verhindern. Otin zeigt dann weiter[7], daß man den anodischen Niederschlag als MnO_2 zur Wägung bringen kann, wenn man die Elektrolyse in Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ und unter Anwendung von Alkohol ausführt.

---

1) Bull. Soc. chim. Belg. **23**. 383.
2) Z. anorg. Chem. **61**. 287.
3) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1045.
4) Z. anorg. Chem. **61**. 286; Am. J. Science (Sill.) [4] **27**. 59.
5) Jahrb. Elch. **15**. 446 (1908).
6) Z. f. Elektroch. **15**. 385. 7) Ib. **15**. 387.

Digitized by Google

Wenn Blei elektroanalytisch als PbO_2 ausgeschieden wird, so muß man die gefundene PbO_2-Menge etwas korrigieren, da von dem Niederschlage eine geringe Menge Wasser sehr festgehalten wird. H. J. S. Sand[1] zeigt, daß man diese Feuchtigkeit durch rasches Erhitzen der Anoden auf 230° vertreiben kann. Bei höherer Temp. tritt Zers. ein. Empfehlenswert ist auch das Waschen des Anodenniederschlages mit Alkohol und Äther, worauf über einer Bunsenflamme getrocknet wird.

Wenn der PbO_2-Niederschlag mit den Heizgasen in Berührung kommt, nimmt er nach W. Böttger[2] etwas S auf, wodurch sein Gewicht zu groß wird. Böttger empfiehlt daher einen besonderen Trockenschrank.

Um Arsenite neben Arseniaten nachzuweisen, empfiehlt E. Covelli[3] die kathodische Reduktion in alkalischer Lsg., durch die Arseniate nicht angegriffen werden, während Arsenite in Arsenwasserstoff übergehen.

D. F. Calhane und J. C. Woodbury[4] benutzen die Elektroanalyse mit versch. Ausscheidungspotentialen bei der Analyse eines Golderzes zur Bestimmung von Ag, Cu und Pb.

Eine neue Methode zur Analyse von Bronzen durch Elektrolyse schlägt A. Fischer[5] vor. Die Bronzen, die aus etwa 90% Cu, 9% Sn und 1% Fe bestanden, wurden in Mengen von 0,5 bis 0,6 g in Form von sehr feinen Feilspänen in einem etwa 150 ccm fassenden Becherglase mit einer Auflsg. von 6 g Weinsäure und 1 g Monochloressigsäure versetzt und schwach erwärmt, indem man von Zeit zu Zeit konz. Salpetersäure in einer gesamten Menge von 2 bis 2,5 ccm hinzugibt. Die Monochloressigsäure erhöht die Schnelligkeit des Lösens und die Beständigkeit der erhaltenen Lsg. Man macht nunmehr mit NaOH gerade alkalisch, erwärmt auf 90° und säuert mit 2 g Weinsäure an. Die Trennung des Cu erfolgt elektrolytisch unter Benutzung einer Hilfselektrode und Anlegung von 0,6 Volt, dann von 0,8 Volt. Dabei sinkt die Stromstärke binnen 30 Minuten von 2,0 Amp. auf 0,05 Amp., womit die Entkupferung beendet ist. Man konz. dann die Lsg. auf etwa 120 ccm, macht ammoniakalisch und versetzt mit 5 g $(NH_4)_2SO_4$. Nach Zusatz von etwa 16 ccm $(NH_4)_2S$ und 2 bis 3 g Na_2SO_3 erhitzt man unter lebhafter Fl-be-

1) Chem. N. **100**. 269.
2) Z. angew. Chem. **22**. 1548.
3) Chem. Z. **33**. 1209.
4) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1048.
5) Z. f. Elektroch. **15**. 591.

Digitized by Google

wegung zu schwachem Sieden, worauf die zusammengeballten Sulfide von Pb, Fe und Zn abfiltriert werden. Das Zinn wird dann 5 bis 10 Minuten ohne Fl-bewegung mit 3 Amp., dann mit 5 Amp. und 500 Touren pro Minute herauselektrolysiert, wobei die Kathode zum Schutz des Pt zuerst verkupfert, dann verzinnt ist. Die Dauer der Absch. beträgt 20 bis 30 Minuten; alles in allem 5 Stunden.

Die elektrolytische Absch. von Zinn bei der Unters. von Legierungen empfehlen E. Schürmann und H. Arnold.[1] Es wird 1 g der Legierung, die etwa 40 bis 50 % Cu, 45 bis 55 % Sn und 5 % und mehr Sb enthalten muß, in 5 ccm etwa 50 proz. Weinsäure und 4 ccm HNO_3 von der Dichte 1,4 gelöst, worauf nochmals 5 ccm HNO_3 und 25 ccm Wasser hinzugefügt werden. Das Kupfer wird dann elektrolytisch abgeschieden, die Lsg. alkalisch gemacht und der Rest Cu als CuS ausgefällt. Nach dem Neutralisieren mit H_2SO_4 werden 50 ccm 10 proz. Oxalsäurelsg. hinzugefügt und das Sb mit H_2S in der Siedehitze ausgefällt. Das Zinn kann man aus essigsaurer Lsg. mit H_2S ausfällen oder aber ohne vorherige Absch. des Sb elektrolytisch niederschlagen, indem man die Lsg. mit KOH neutralisiert, noch 2 ccm 50 proz. KOH hinzufügt und nun mit 5 Volt und 5 Amp. elektrolysiert. 0,5 g Sn erfordern 3 bis 4 Stunden. Die Gegenwart von NH_3 ist zu vermeiden, da das Zinn dann schwammig wird.

Verschiedene analytische Verfahren. — Um Salzsäurelsgg. bestimmten Gehaltes ohne größere Schwierigkeit und in größeren Mengen herzustellen, schlagen G. A. Hulett und W. D. Bonner[2] die Benutzung der konstant siedenden Chlorwasserstoff-Wassergemische vor, deren Zus. bei konstantem Druck überraschend konstant ist. Geht man von einer reinen Salzsäure vom spez. Gewicht 1,10 aus, und destilliert $^3/_4$ der angewandten Menge ab, so variiert die Zus. der folgenden Destillate noch nicht im Verhältnis 1 : 100000. Die Zus. dieser Destillate bei versch. Drucken ist folgende:

Druck	% HCl	Gewicht des konstant siedenden Destillates für 1 Mol. HCl in Grammen
770 mm	20,218	180,390
760 „	20,242	180,170
750 „	20,266	179,960
740 „	20,290	179,745
730 „	20,314	179,530

1) Mitt. Kgl. Materialprüfungsamt-Groß-Lichterfelde-West **27**. 470.
2) J. Am. Chem. Soc. **31**. 390.

Digitized by Google

Zur Darst. einer 1-n Salzsäure nimmt man also von dem bei 760 mm konstant siedenden Gemisch 180,170 g oder 164,42 ccm bei 25°.

Nach den eigenen Bestimmungen der Vff. ist der Siedepunkt des konstant siedenden Gemisches bei 763 mm gleich 108,54°, während seine Dichte bei 25° 1,09620 beträgt und der Gehalt an HCl 20,242 % beträgt.

Eine originelle und vielleicht recht brauchbare Methode zur Darst. kohlensäurefreier Natron- und Kalilauge haben W. P. Jorissen und H. Filippo angegeben.[1] Sie geben in ein U-Rohr etwas Quecksilber, beschicken den einen Schenkel mit reinem, kohlendioxydfreiem Wasser, den anderen mit roher Natron- oder Kalilauge. Durch Hindurchsenden eines elektrischen Stromes in geeigneter Richtung bildet sich Natrium- bzw. Kaliumamalgam, das dann mit dem reinen Wasser unter Bildung reinster Lauge reagiert.

L. Michaelis und P. Rona haben ihre Unters.[2] über den Einfluß der Neutralsalze auf Indikatoren fortgesetzt. In Anwesenheit von Salzen scheint der Farbenumschlag von Methylviolett, Tropäolin, Methylorange, Alizarinrot, Phenolphtalein, Paranitrophenol nach der sauren Seite, der von Kongorot, Rosolsäure, Trinitrobenzol nach der alkalischen Seite verschoben. Für die physiologischen Salzlsgg. (ca. $^1/_8$-n) ist die Fehlerquelle zu vernachlässigen, außer beim Methylviolett, Kongo- und Neutralrot.

Vor einigen Jahren war von Gasparini vorgeschlagen worden, bei gerichtlich-chem. Unterss. die org. Substanz durch elektrolytische Oxydation zu zerstören. M. Miorandi[4] versuchte dies Verfahren zu verbessern und ersetzte die Pt-Elektroden ohne befriedigenden Erfolg durch Kohle-Elektroden. Der Ersatz der HNO_3 durch H_2O_2 war ebenfalls nicht vorteilhaft. Hingegen lieferte die Anwendung von Ammoniumpersulfat gute Ergebnisse, da die org. Substanz hierdurch schneller als durch Salpetersäure zerstört wird und die Substanz sich meistens in alkalischer Lsg. befindet.

Zur Unters. der Weine werden jetzt versch. physik.-chem. Methoden herangezogen. W. Mestrezat[5] findet eine Beziehung zwischen Alkoholgehalt und der Gefrierpunktserniedrigung. Ph. Malverin[6]

1) Chem. Weekblad **6**. 145; Z. angew. Chem. **23**. 726.
2) Jahrb. Elch. **15**. 453 (1908).
3) Biochem. Z. **23** 61.
4) Gaz. chim. **39** I. 175.
5) Bull. soc. chim. [4] **5**. 250.
6) C. r. **148**. 784; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 848.

Digitized by Google

stellt Verteilungsversuche zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Weine an.

P. Dutoit und M. Duboux haben ihre Leitf-unterss.[1] am Wein fortgesetzt und auf die Asche des Weines ausgedehnt.[2]

F. Pailheret[3] wendet die Kryoskopie zur Unters. von Fetten, insbesondere von Butter und Margarine an.

Ein beachtenswerter Vorschlag zur Koagulierung des frisch gefällten Chlorsilbers rührt von E. Ahlefeld[4] her. Er vermeidet das übliche Erwärmen, indem er die chloridhaltige Lsg. mit ca. 5 ccm Äther versetzt und das Silbernitrat unter Umschwenken hinzufließen läßt. Bei überschüssigem $AgNO_3$ ballt der Niederschlag sich rasch zusammen und kann bald abgesaugt werden. Diese Koagulierung ist wohl auf eine Änderung der Oberflächenspannung zwischen Wasser und kolloidal gelöstem AgCl zurückzuführen.

Eine recht originelle Analysenmethode rührt von J. Holmgren[5] her. Um den HCl-Gehalt einer Salzsäurelsg. festzustellen, zieht er auf Fließpapier Striche mit Kongorotlsg. und läßt in der Mitte aus einer kapillaren Pipette die zu untersuchende Lsg. ausfließen. Die Säurelsg. bildet einen kreisförmigen Fleck, dessen äußere Zone aber aus reinem Wasser besteht und das Kongorot nicht verfärbt. Diese äußere „feuchte Zone“ ist um so größer, je verdünnter die Lsg. gewesen ist. Der gesuchte Proz.-gehalt P der Säure ist dann $P = k = \frac{r^2}{R^2 - r^2}$, wo R der Radius des äußeren „feuchten“ Kreises, r der Halbmesser des „sauren“ Kreises und k eine Konstante ist, die vom Papier abhängt und durch einen besonderen Versuch ermittelt werden muß.

Diese kapillaren Erscheinungen hat Zd. H. Skraup[6] fortgesetzt. Er taucht Fließpapierstreifen, die mit einem Indikator versehen sind, mit dem unteren Ende in die zu untersuchenden Lsgg., läßt die Fl. 100 mm hoch steigen und stellt am Farbenumschlag fest, wie hoch der gelöste Stoff gestiegen ist. Es ergab sich, daß die starken Säuren bei gleicher Konz. gleich hoch steigen, und zwar um so höher, je stärker die Konz. ist. Die schwachen Säuren bleiben

1) Jahrb. Elch. **15**. 453 (1908).

2) Schweiz. Wochenschrift Chem. u. Pharm. **47**. 402; Bull. soc. chim. [4] **5**. 332; Bull. de la Soc. Vaudoise [5] **45**. 417.

3) Bull. soc. chim. [4] **5**. 425.

4) Z. f. analyt. Chem. **48**. 79.

5) Z. Koll. **4**. 219; Biochem. Z. **1908**, Heft 3 u. 4.

6) W. Mon. **30**. 675. 773.

Digitized by Google

weit zurück. Ein Zusammenhang zwischen Diss-grad und Steighöhe konnte aber weder hier noch bei Basen und Salzen gefunden werden. Bei Salzen, wie $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4$ usw., kann die Hydrolyse sehr gut beobachtet werden.

E. Warburg und G. Leithäuser haben ihre Analysenmethode zur Bestimmung von Stickoxyden durch ihre Absorptionsspektra im Ultrarot[1] weiter ausgebaut.[2]

X. Elektronentheorie.

H. A. Lorentz[3] hat eine zusammenfassende Darst. der Elektronentheorie geschrieben. Sie ist aus einem Vorlesungszyklus hervorgegangen und entspricht etwa dem Stande Ende 1908. Das Ganze zerfällt in fünf Kapitel, die der Reihe nach behandeln: 1. allgemeine Grundlagen der Elektronentheorie und die Theorie der freien Elektronen, 2. Strahlungstheorie, 3. direkter Zeeman-Effekt, 4. Elektronentheorie der Dispersion und Absorption und anschließend Theorie des inversen Zeeman-Effektes und der damit zusammenhängenden Erscheinungen, 5. optische Erscheinungen in bewegten Körpern; es wird der allgemeine Satz über die korrespondierenden Zustände im ruhenden und bewegten System, die durch die „Lorentz-Transformation“ einander zugeordnet sind, abgeleitet. Schließlich wird die Einsteinsche Relativitätstheorie besprochen; auf die Minkowskische Darst. konnte nicht mehr eingegangen werden.

E. Riecke[4] hat auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft zu Aachen über die „jetzigen Anschauungen über das Wesen des metallischen Zustandes“ berichtet. Ausgehend von einem kurzen Überblick über die allgemeinen Grundlagen der Elektronentheorien in Metallen nach Riecke, P. Drude, J. J. Thomson, H. A. Lorentz, legt der Vf. dann die einheitliche Vorstellung von neg. Elektronen zugrunde. Berechnet wird nun der Raum, in dem sich die Bewegung der Elektronen im Innern der Metalle abspielt, und das Vol. des Atomwürfels aus der Zahl der Atome. Die Kräfte, die die Bewegung der freien Elektronen beeinflussen können, werden besprochen. Für die Leitf. wird die früher abgeleitete Formel

1) Jahrb. Elch. **16**. 452 (1908).

2) Ann. Phys. [4] **28**. 313.

3) The Theory of Electrons and its Applications to the Phenomena of Light and Radiant Heat (332 S.; 8,— M.; Leipzig, B. G. Teubner, 1909).

4) Physik. Z. **10**. 508 bis 518; Z. f. Elektroch. **15**. 473 bis 486.

Digitized by Google

modifiziert; das Gesetz von Wiedemann und Franz wird geprüft. Aus den Thermokräften wird dann das Verhältnis der Elektronendichten der versch. Metalle zu der des Bleies berechnet. Die Atomwärme wird abgeleitet und ferner der Halbmesser der kugelförmig gedachten Metallatome aus der Formel für die mittlere Weglänge nach den Annahmen der kinetischen Gastheorie. Den Schluß bilden die Beziehungen des Hall-Effektes und der optischen Eigenschaften der Metalle zu den Elektronentheorien.

In zwei Vorträgen, gehalten in der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B., bespricht F. Himstedt[1] die Erscheinungen und Versuche, die zur atomistischen Auffassung der Elektrizität und zur Größenbestimmung des elektrischen Elementarquantums geführt haben.

Weitere Zusammenfassungen über die Elektronentheorie finden wir in einem von Fr. Richarz[2] herausgegebenen Buche: „Anfangsgründe der Maxwellschen Theorie, verknüpft mit Elektronentheorie". Das Werk gibt eine kurze Einführung in die Maxwellsche Theorie der Elektrizität und des Magnetismus und die Grundzüge der modernen Elektronentheorie.

Für eine Erweiterung der Lorentzschen Elektronentheorie der Metalle machte P. Gruner in einer noch 1908 erschienenen Arbeit[3] den Versuch, die Erscheinungen der Ionisation und der Elektronenbindung für die Theorie zu verwerten. Er macht dabei die Annahmen, daß bei großer Gschw. der Zusammenstoß zwischen neg. Elektron und pos. Ion vollkommen elastisch sei, bei kleinerer Gschw. werde das Elektron vom Ion gebunden. Stößt ein Elektron mit einem neutralen Molekül zusammen, so soll Stoßionisation bewirkt werden bei größerer Gschw., elastische Abstoßung bei kleiner Gschw. Die größten und kleinsten Gschww. sollen durch eine Grenzgschw. scharf getrennt sein. In einer zweiten Arbeit[4] sucht der Vf. diese Annahmen durch allgemeinere zu ersetzen und kommt zu Gleichungen, die die Elektronenzahl als Funktion der Temp. enthalten. Neue Ausdrücke ergeben sich für das elektrische Leitv., das Wärmeleitv., das Wiedemann-Franzsche Gesetz, für die Kontaktpotentialdifferenz, die Thermokraft, die Peltier-Wärme, den Thomson-Effekt. In einer dritten Arbeit[5] zeigt der Vf. dann die Schwierigkeiten, welche einigen der

1) Elektronen und die Konstitution der Materie (48 S. mit 8 Abbildungen; Freiburg und Leipzig, Speyer und Kaerner, 1909).

2) 246 S.; 8.— M.; Leipzig, B. G. Teubner.

3) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **10**. 509 bis 536 (1908).

4) Physik. Z. **10**. 48 bis 51. 5) Arch. de Genève **28**. 587 bis 610.

Digitized by Google

Annahmen entgegenstehen; dann geht er genauer auf die Theorie des Hall-Effektes unter Annahme einer Diss. ein, freilich ohne daß auch seine Resultate zu erklären vermögen, warum der Hall-Effekt sein Zeichen umkehrt. Für die Elektronenbewegung in Metallen kommen Bahnkurven in Frage, die derselbe Vf. in einer Arbeit[1]: „Über die Bahnen eines punktförmigen Elektrons, das sich in der Äquatorialebene eines ruhenden Elementarmagneten bewegt" untersucht. Die vier Hauptgruppen solcher Bahnkurven werden eingehend diskutiert.

Die Bewegung eines Elektrons um ein Ion im Magnetfeld behandelt A. Righi in drei Arbeiten.[2] Die Bewegung ist nach seiner Meinung in den Magnetokathodenstrahlen realisiert. Man erhält die Bahn des Elektrons im Magnetfeld in einem speziellen Fall, wenn man die Ellipse, die das Elektron ohne das Magnetfeld beschreibt, um den Ursprungsort rotieren läßt. Die von Righi hierbei angewandten Gleichungen werden von L. Silla[3] behandelt und mittels elliptischer Funktionen integriert.

Als Elektron definiert A. W. Conway[4] eine Schar von Punktladungen, die starr miteinander verbunden sind. Durch sukzessive Approximation wird die elektromagnetische Masse und die Rückwirkung der Strahlung auf das Elektron berechnet. In erster Annäherung ist die Bewegung der eines Körpers in einer Fl. analog, in zweiter Annäherung kommt die Rückwirkung der Strahlung als Dämpfung hinzu, in dritter Annäherung werden für endliche Gschww. aber die Beschleunigungen so klein, daß die Quadrate derselben vernachlässigt werden können; im Falle einer Kugel werden die Abrahamschen Ausdrücke für die longitudinale und transversale Masse wiedergefunden.

Über die Dynamik des Elektrons in der Kinematik des Relativitätsprinzips sind von M. Born[5] zwei Arbeiten erschienen, von denen jedoch die zweite als ein Auszug aus der ersten anzusehen ist.

Eine direkte Anwendung der Elektronentheorie auf Induktionsströme zeigt R. J. A. Barnard.[6] Bewegt man einen Leiter quer durch ein Magnetfeld, so bewegt man die in dem Leiter befindlichen

---

1) Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **6**. 149 bis 168.

2) N. Cim. (5) **17**. 195 bis 202; Rend. R. Acc. dei Linc. **18**. 241 bis 246. **18**. 301 bis 302.

3) Rend. R. Acc. dei Linc. **18**. 601 bis 610.

4) Proc. Irish Ac. (7) **27**. 169 bis 181.

5) Ann. Phys. **30**. 1 bis 56; Physik. Z. **10**. 814 bis 817.

6) Phil. Mag. (6) **17**. 706 bis 710.

Digitized by Google

Elektronen mit, und auf diese wirkt also nach einem Grundgesetz der Elektronentheorie eine elektrodynamische Kraft, die einen Strom hervorruft. Der Strom ist gerade der nach dem Faradayschen Induktionsgesetz erzeugte Induktionsstrom, und man kann die dieses Gesetz formulierende zweite Maxwellsche Gleichung auf diese Weise ableiten.

In einer Reihe von Arbeiten äußern F. Levi-Civita[1], O. M. Corbino[2], M. Abraham[3] ihre Ansichten und ihre Bedenken über die bis jetzt aufgestellten Elektronentheorien, die schließlich wieder in der bekannten Tatsache gipfeln, daß der gegenwärtige Stand der Wissenschaft wenig befriedigend ist; denn die versch. Theorien weichen numerisch so wenig voneinander ab, daß eine experimentelle Entscheidung recht schwierig ist. Auch die Arbeit von Silberstein[4] zur Kritik der Elektronentheorie und die von J. J. Thomson[5] über die Theorie der Bewegung geladener Ionen durch ein Gas können hier nur erwähnt werden.

Die kinetische Energie der von glühenden Körpern ausgesandten Ionen ist der Gegenstand von Arbeiten von O. W. Richardson[6] und von F. C. Brown[7]. Der erstere beweist mit einem neuen, den Verhältnissen angepaßten App. die Richtigkeit des schon früher mit einer einfacheren Anordnung gefundenen Satzes: daß die Gschww. der von einem glühenden Platindraht emittierten Elektronen nach dem Maxwellschen Gesetz verteilt sind. Brown führt seine Messungen aus, um die von Richardson und ihm ausgearbeitete Theorie zu prüfen. Setzt man voraus, daß die kinetische Energie der von glühenden Metallen ausgesandten Ionen nur der Wärmewirkung zuzuschreiben und nach dem Maxwellschen Gesetz verteilt ist, so ist der Strom, den diese Ionen transportieren und der von einem kleinen Teil einer unendlich großen Platte zu einer benachbarten parallelen übergeht, durch den Ausdruck gegeben:

$$i = i_0 \cdot e^{-\frac{n\epsilon V}{R \cdot \Theta}}.$$

Hier ist V die Potentialdifferenz zwischen den Platten, $n \cdot e$ die von $^1/_2$ ccm Wasserstoff bei der Elektrolyse transportierte Elektrizitätsmenge, i die Stromstärke bei dem Potential V, i_0 bei dem Potential 0, Θ die absolute Temp. und R die Gaskonstante. Untersucht werden

1) Rend. R. Acc. dei Linc. **18**. 83 bis 93; N. Cim. **18**. 163 bis 169.
2) Ib. **18**. 197 bis 199.
3) Ib. **18**. 200.
4) Ann. Phys. **29**. 523.
5) Cambridge Proc. **15**. 375 bis 380.
6) Phil. Mag. **18**. 681 bis 695, 695 bis 698.
7) Ib. **18**. 649 bis 672.

Digitized by Google

die Metalle Gold, Silber, Palladium, Aluminiumphosphat, Nickel, Eisen, Platin, Wolfram, Tantal, Osmium. R ergibt sich aus den Messungen im Mittel zu $3{,}8 \cdot 10^3$, also in guter Übereinstimmung mit dem wirklichen Wert $3{,}7 \cdot 10^3$.

Für die Anfangsgschww. der durch ultraviolettes Licht erzeugten Elektronen zeigt A. W. Hull[1], daß auch für das Wellenlängengebiet zwischen $\lambda = 1710$ A.^{0}-E. und $\lambda = 1230$ A.^{0}-E. das von Ladenburg gefundene Gesetz gilt: Die Quadratwurzel aus der maximalen kinetischen Energie der Elektronen ist beim Austritt der Schwingungszahl des erzeugenden Lichtes proportional. Zu beachten ist hierbei auch die Arbeit von Wehnelt und Jentzsch: Über die Energie der Elektronenemission glühender Körper.[2]

Nach früheren Versuchen und der Theorie von J. Königsberger[3] findet in den einheitlichen kristallisierten Verbb. ohne Salzcharakter wie in Metallen Elektronenleitung und nicht Ionenleitung statt. Die Temp-abhängigkeit des Wid. bei Elektronenleitung läßt sich nach dem Vf. darstellen durch die Formel

$$w = w_0 (1 + \alpha t \pm \beta t^2)\, e^{-q \frac{t}{(t+273)\,273}},$$

wenn w den elektrischen Wid. bei der Temp. t^0, w_0 bei 0^0, α und β die Temp-koefff. nach vollständiger Diss. der Leitungselektronen bedeuten. $2q$ ist die Diss-wärme für die Trennung eines Mol. des neg. Elektrons vom Atom. Nach der Formel liegt ein Minimum des Wid. bei

$$T = \sqrt{\frac{q\,(1+\alpha t)}{\alpha}}.$$

Die Diss-wärme $2q$ wird für Elemente angenähert berechnet. Die elektropos. Elemente, die Metalle, haben sehr geringe, vielleicht sogar neg. Diss-wärmen, die Halbmetalle solche von mittlerer Größe (50 bis 2000), die elektroneg. Elemente (Metalloide) sehr große. Die Grenze zwischen Elektronen- und Ionenleitung liegt etwa bei $2q = 40000$. Vf. schlägt dann für die Ionenleitung fester Körper als empirische Temp-formel des Wid. vor:

$$w = w_0 (1 - \alpha t \pm \beta t^2)\, e^{-q \frac{t}{273\,(t+273)}},$$

eine Formel, die keinen Minimalpunkt ergibt.

Nach einem gemeinsamen Prinzip für die Erscheinungen der chem. Diss., der Ionisation und der Lichtemission sucht J. Stark[4]

1) Sill. J. **28**. 251 bis 259; Physik. Z. **10**. 537 bis 542.
2) Ann. Phys. **28**. 537.
3) Z. f. Elektroch. **15**. 97 bis 105; Jahrb. Elch. **16**. 262 (1909).
4) Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **6**. 169 bis 180.

Digitized by Google

bei der Annahme, daß diese Erscheinungen durch Stoß eines materiellen Teilchens mit einem andern zustande kommen, wobei unter materiellen Teilchen verstanden werden neutrale, pos. oder neg. Atome oder Moleküle. In allen drei Fällen „wird die an ein Elektron stoßende kinetische Energie eines materiellen Teilchens in elektromagnetische Energie des Elektrons gemäß dem Quantengesetz verwandelt". Daher sind auch die bei der Lichtemission und Ionisierung bis jetzt bekannten Tatsachen ganz analog. Dabei muß, wie sich aus den bekannten experimentellen Daten über die Lichtemission und die Ionisierung einer Serienlinie infolge des Stoßes elektrischer Strahlen ergibt, die kinetische Energie einen bestimmten Schwellenwert überschritten haben. Auch die Diss. eines chem. Moleküls (die prinzipiell dieselbe Erscheinung sein soll wie die Ionisierung und daher analog behandelt wird) soll erst dann erfolgen, wenn die kinetische Energie des stoßenden Teilchens einen bestimmten Schwellenwert überschritten hat.

XI. Elektrische Erscheinungen in Gasen.

Gasionen.

Wie Versuche mit einer CO-Flamme, die nur kleine Ionen liefert, zeigen, ist das Vorhandensein langsamer Ionen in Flammengasen an das Auftreten fester oder flüssiger Verbrennungsprodukte gebunden. Es können nun nach De Broglio[1] in einem Gase neutrale Teilchen suspendiert sein, die durch versch. Ionisatoren durch Anlagerung kleiner Ionen in große Ionen verwandelt werden können. Solche ungeladene Teilchen finden sich besonders in Flammengasen und in Gasen, die durch gewisse Fll., z. B. Benzol, geperlt sind. Werden diese Teilchen mittels eines Gasstromes durch elektrolytisch diss. Fll. geleitet, so laden sie sich auch. Durch direkte ultramikroskopische Beobachtung weist der Vf. das Vorhandensein geladener und ungeladener Teilchen im Tabaksrauch und in Luft, die eine Funkenstrecke passiert hat, nach. Er hofft durch Zählung der Teilchen und durch elektrometrische Bestimmung der ganzen im Gase enthaltenen Ladungen die Ladung eines einzelnen Teilchens zu ermitteln.

Diese Frage nach der Ionenladung ist von versch. Seiten in Angriff genommen worden. So ermittelt C. E. Haselfoot[2] nach der

1) Ann. chim. phys. **16**. 5 bis 69.
2) Proc. R. Soc. **82**. 18 bis 22.

Digitized by Google

Townsendschen Methode den Townsendschen Wert für die Elementarladung, ebenso J. Franck und W. Westphal[1], die dabei ca. 9% zweiwertige Ionen finden, M. Moulin[2] gibt $4{,}1 \cdot 10^{-10}$ E. S. E. für den wahrscheinlichsten der bisher bestimmten Werte der Atomladung an, A. Alexejew und M. Malikow[3] nach der Methode von H. A. Wilson $4{,}3 \cdot 10^{-10}$, R. A. Milliken[4] nach der abgeänderten Wilsonschen Methode im Mittel $4{,}69 \cdot 10^{-10}$ E. S. E.

E. M. Wellisch[5] untersucht die Bew. der durch Röntgenstrahlen in Gasen und Dämpfen erzeugten Ionen. Im allgemeinen ist die Bew. umgekehrt proportional dem Druck. In den Dämpfen ergeben sich für die pos. und neg. Bew. nur geringe Unterschiede. In derselben Frage bestätigt und berichtigt K. Przibram[6] zunächst frühere Ergebnisse und zeigt dann, daß sich die mittlere Ionenbew. in einem Dampf- oder Gasgemisch nach der Mischungsregel aus der Bew. der beiden Komponenten annähernd bestimmen läßt. Zu ähnlichen Resultaten kommt auch E. M. Wellisch.[7] Für die durch Kathodenstrahlen erzeugten Elektrizitätsträger zeigen A. Becker und H. Baerwald[8], daß die Bew. der Ionen mit zunehmendem Alter abnimmt, in der ersten Sekunde etwa auf $^1/_{100}$ des normalen Anfangswertes von einigen cm/sek. für 1 Volt/cm.

Den Einfluß des Druckes auf die Ionisation durch Röntgenstrahlen behandelt J. A. Crowther.[9] Tritt keine Sekundärstrahlung auf, so ist die Ionisation bei einer bestimmten Intensität der Strahlung und konstanter Temp. proportional dem Druck. Die von Röntgenstrahlen in Luft und in Äthylbromid und -jodid bei versch. Tempp.[10] bis 184° C hervorgerufene Ionisation ist unabhängig von der Temp., wenn die Dichte des Gases konstant bleibt. Die gleichzeitig hervorgerufene Sekundärstrahlung[11] zeigt sich dabei in versch. Gasen (Äthylbromid und Luft) versch. — Einflüsse der Temp. auf die Ionisation sucht auch H. A. Erikson[12] bei der Beobachtung der Wiedervereini-

---

1) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **11**. 146 bis 154, 276 bis 280.
2) Le Radium **6**. 164.
3) J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**, Phys. I. 247 bis 257.
4) Phys. Rev. **29**. 560 bis 561.
5) Proc. R. Soc. **82**. 165 bis 166; Phil. Trans. **209**. 249 bis 279; Le Radium **6**. 179 bis 181.
6) W. Ber. **118**. 331 bis 360.
7) Proc. R. Soc. **81**. 500 bis 517; Le Radium **6**. 241 bis 245.
8) Heidelberger Ber. **4**. Heft, 1 bis 27.
9) Cambr. Proc. **15**. 34 bis 37 (1908).
10) Proc. R. Soc. (A) **82**. 351 bis 357.
11) Cambr. Proc. **15**. 101 bis 105. 12) Phil. Mag. **18**. 328 bis 336.

Digitized by Google

gung der Ionen in Luft. Die Arbeit enthält Bestimmungen des Wiedervereinigungskoeff. α bei Tempp. zwischen 94° und 428° absolut und konst. Gasdichte. α ändert dabei seinen Wert von $2{,}55 \cdot 10^{-6}$ bis $0{,}47 \cdot 10^{-6}$, während gleichzeitig die Zahl der Ionen stieg von $4{,}28 \cdot 10^{8}$ bis $9{,}74 \cdot 10^{8}$.

Über die Elektrizitätsleitung in Gasen und Dämpfen liegen Arbeiten vor von L. Vegard, O. Reichenheim, Chr. Füchtbauer. L. Vegard[1] mißt das Potential an versch. Punkten von Röhren mit HCl, HBr, HJ bei Drucken zwischen 0,25 und 2,4 mm Hg und bei versch. Stromstärke und findet, daß der allgemeine Charakter der Entladung der gleiche ist wie in elementaren Gasen. Unter vergleichbaren Bedingungen folgt der Potentialgradient der Reihe der Mol-gewichte.

O. Reichenheim[2] untersucht die Frage, wie der hohe Anodenfall in elektroneg. Dämpfen zu erklären ist und kommt zu der Hypothese: Da man annimmt, daß in Entladungsröhren stets dort steile Potentialgradienten auftreten, wo wenig Elektronen vorhanden sind, so läßt sich das Verhalten der elektroneg. Dämpfe (Halogene, Phosphordampf) vielleicht so erklären, daß sie in höherem Maße als die anderen Gase Elektronen absorbieren.

Das Auftreten des Doppler-Effektes bei den Kanalstrahlen führt zu dem Schluß, daß die pos. Atomionen die Träger der Emission und folglich auch der Absorption des Linienspektrums sind. Die Selbstumkehr von Linien wäre dann aus der Absorption durch nicht- oder schwächer leuchtende Ionen zu erklären. Füchtbauer[3] hat gefunden, daß der Natriumdampf schon bei 190° eine deutliche Absorption der *D*-Linie zeigt. Nach der obigen Ansicht müßte dann in dem Na-Dampf eine Leitf. nachweisbar sein. Sie ließ sich tatsächlich bei 199° zeigen. Da die anderen Alkalimetalle auch bei tiefen Tempp. die Hauptserie absorbieren, so schließt der Vf., daß auch sie im Dampfzustand ionisiert sind, und daraus würde folgen, daß die stark elektropos. Alkalimetalle auch im Gaszustand mehr als andere Stoffe zur Ionenbildung neigen, gerade wie in Lsgg.

Gegen die Auffassung der Gasionen als Molekelkomplexe wendet sich W. Sutherland.[4] Um die verhältnismäßig kleine Bew. zu erklären, weist er auf zwei neue Arten von Viskosität in Gasen hin, die eine erzeugt durch die wechselseitige Anziehung der entgegen-

1) Phil. Mag. **18**. 465 bis 483.
2) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **11**. 168 bis 178.
3) Physik. Z. **10**. 374 bis 377.
4) Phil. Mag. **18**. 341 bis 371.

Digitized by Google

gesetzten Ionen, die bei geringer Ionendichte vernachlässigt werden kann, die zweite herrührend von der Anziehung auf die Molekeln, die sich mit ihren elektrischen Achsen gegen das Ion einstellen. Für die Änderung der Bew. mit der Temp. leitet der Vf. den Ausdruck ab: $u = (A' \cdot T^{1/2})/(1 + C'/T)$, wo A' eine für das Gas charakteristische Konst. und C' ein Maß der potentiellen Energie von Molekel und Ion bei Berührung ist. Für die Wiedervereinigung wird statt der bekannten Formel $dN/dt = -\alpha N^2$ gegeben: $dN/dt = -AN^{5/2}$.

J. Stark[1] hat aus der Lichtquantenhypothese folgenden Satz abgeleitet: Die Absorption von Licht in langwelligen Banden hat keine Ionisierung des Moleküls oder Atoms zur Folge, hingegen bewirkt die Absorption von Licht in kurzwelligen Banden (unterhalb von $\lambda = 10^6$ cm) eine Ionisierung des Atoms, wenn die Strahlung genügend dicht ist, und zwar nimmt die Ionisierung mit der Annäherung an die kurzen Wellenlängen zu. Experimentell untersucht der Vf. nach der Leitf-methode die Lichtionisierung von Anthracen-, Diphenylmethan-, α Naphthylamin- und Diphenylamindampf, Substanzen, die in dem Gebiete 185 bis 400 $\mu\mu$ kurzwellige Banden besitzen. Alle untersuchten Substanzen wurden unter dem Einfluß des Lichtes ionisiert.

Leitung in Flammen und Flammengasen.

Zur Bestimmung der Masse des neg. Ions einer Flamme bringt G. Moreau[2] zwischen zwei sich berührende Flammen ein Platindrahtnetz und mißt die elektrische Strömung, die zwischen dem Netz und einem pos. geladenen Platinblech in der einen Flamme dadurch auftritt, daß neg. Ionen durch Diffusion aus der zweiten mit Natriumsalz beschickten Flamme in die erste übertreten. Aus dem Zusammenhang zwischen Stromstärke und Spannungsdifferenz ergibt sich die Wanderungsgschw. der neg. Ionen zu 1170 cm/sec pro Volt/cm und die mittlere Gschw. ihrer Wärmebewegung zu $2{,}5 \cdot 10^6$ cm/sec. Schätzt man die Temp. der Flamme zu 2000° abs., so ergibt sich die Masse der neg. Ionen zu $1{,}1 \cdot 10^{-25}$ g, ein Wert, der zwischen der Masse des Wasserstoffatoms und der eines Elektrons liegt. Zur Erklärung nimmt Moreau an, daß das neg. Ion aus einem Elektron bestehe, das durch abwechselnde Aufnahme und Abgabe von Gasmolekülen seine Masse fortwährend verändere, und daß der gefundene Wert einen Mittelwert dieser Masse darstelle. — In einer

1) Physik. Z. **10**. 614 bis 623.
2) C. r. **148**. 342 bis 344.

Digitized by Google

weiteren Arbeit[1] ersetzt der Vf. das Netz auch durch Metallblech, ohne daß die Diffusion aufhört, solange das Blech nur heiß bleibt. Die Diffusion ist proportional dem Konz-unterschiede und ist noch bei Platten von 4 mm Dicke merklich. Durch einen Diffusionsversuch mit Flammenionen in Luft mißt der Vf. den Quotienten aus Bew. und Diffusionskoeff., aus dem sich dann die Ladung des Ions zu $4{,}2 \cdot 10^{-10}$ E.S.E. berechnet.

V. Chiarini[2] stellt eine Flammenkette dadurch her, daß er den Fuß eines Bunsenbrenners durch einen Platindraht mit dem heißeren Teil der Flamme verbindet. Zwischen diesen Punkten herrschen Potentialdifferenzen, die 1 Volt übersteigen, und durch den Draht gehen Ströme von 2 Mikroampere. Diese Flammenkette besitzt unipolare Leitung als charakteristische Eigenschaft der Flamme selbst. Sie besitzt Empfindlichkeit für Hertzsche Schwingungen.

Äquimol. Lsgg. von Salzen eines Alkali- oder Erdalkalimetalles erteilen der Flamme eine Leitf., die nach U. Gouttefangeas[3] ein wenig mit dem Mol-gewicht des Salzes wächst. Für ein und dasselbe Salz wächst die Leitf. mit der Konz. nach einem komplizierten Gesetze. Org. Salze verhalten sich im allgemeinen wie die anorg., doch geben erstere bei gleicher Konz. und gleichem Mol-gewicht eine etwas geringere Leitf.

Die Influenzwirkung, erzeugt durch die von einer Famme im elektrischen Felde ausgesandten Ionen, konnte A. Bernini[4] direkt mit Hilfe eines Elektroskops nachweisen.

Ozonbildung.

In einer früheren Arbeit ist von F. Fischer und K. Massenez[5] bei der Ozonbildung durch Elektrolyse verd. Schwefelsäure gefunden worden, daß durch Innenkühlung der Anoden die Ozonausbeute wesentlich erhöht werden kann. In Gemeinschaft mit K. Bendixsohn versucht F. Fischer in zwei Arbeiten die Ausbeute zu erhöhen, und zwar zunächst durch Verwendung von Außenkühlung bei rotierenden Anoden[6], dann durch Verwendung von ruhenden Strichanoden.[7] Dabei zeigt sich schon in der ersten Arbeit, daß

1) Ann. chim. phys. (8) **18**. 433 bis 465.
2) Rend. R. Accad. dei Linc. (5) **18**. 503 bis 507.
3) Ann. chim. phys. (8) **17**. 515 bis 525.
4) N. Cim. (5) **17**. 300 bis 307.
5) Z. anorg. Chem. **52**. 202, 229. (1906).
6) Ib. **61**. 13 bis 39.
7) Ib. **61**. 153 bis 180.

Digitized by Google

man besonders hohe Ozonkonzz. erhält bei Verwendung von in Glas eingeschmolzener Platinfolie, von der nur der 0,01 mm breite Querschnitt frei liegt. Dabei müssen möglichst alle Punkte dieser Anode den gleichen Abstand von der Kathode haben. Es scheint danach überhaupt nicht die Kühlung durch Rotation, sondern die sehr geringe Strichbreite der für die hohe Ozonausbeute maßgebliche Faktor zu sein. Mit solchen ruhenden Strichanoden wurde nach der zweiten Arbeit bei gewöhnlicher Temp. ein Anodengas mit bis zu 21,6 Gewichtsproz. Ozon erhalten; bei —3,5° C stieg der Ozongehalt auf 27 %. Störend ist oberhalb einer gewissen Stromdichte, dem Umschlagspunkt, eine Verkrustung der Anodenoberfläche mit Platinsulfat; die Spannung schnellt in die Höhe und die Ozonausbeute sinkt. Dieser Umschlagspunkt setzt einer weiteren Erhöhung der Ozonkonz. durch Abkühlung des Elektrolyten eine Grenze, da seine Grenze annähernd linear mit der Temp. sinkt, und bei starker Kühlung schon bei kleiner Stromdichte die Verkrustung einsetzt.

E. van Aubel[1] weist in Olivenöl und Erdöl, die ultraviolett bestrahlter Luft ausgesetzt werden, Stoffe nach, die Jodkalium bläuen, ferner Bildung von H_2O_2 aus H_2O und der bestrahlten Luft, Bläuung feuchten Jodkaliumstärkepapiers durch die bestrahlte Luft. Vf. hält damit den Nachweis von Ozon für erbracht.

Röntgenstrahlen.

Die Arbeiten zeigen vor allem eine Weiterführung der Unterss. über die von den Primärstrahlen ausgelösten Sekundärstrahlen. Dabei zeigt zunächst nach W. H. Bragg und J. L. Glasson[2] die von der Rückseite einer von Röntgenstrahlen getroffenen Platte ausgehende Sekundärstrahlung eine größere Intensität als die von der Vorderseite ausgehende.

J. A. Crowther[3] läßt die Röntgenstrahlen zunächst in zwei gleiche, symmetrisch zur Antikathode aufgestellte „Gaskammern" eintreten, von denen die eine stets mit Luft, die andere mit irgendeinem Gas unter versch. Druck gefüllt ist. Die Absorption der Primärstrahlen zeigt sich dabei proportional dem Druck, die Ionisation ist in den versch. Gasen versch. und ändert sich mit der Härte der Strahlen. Die Sekundärstrahlung ändert sich mit dem benutzten Gase, ihre Absorption durch das Gas selbst geht nach einem Ex-

1) C. r. **149**. 983.
2) Phil. Mag. (6) **17**. 855 bis 865.
3) Le Radium **6**. 121 bis 126; Proc. R. Soc. (A) **82**. 103 bis 127.

Digitized by Google

ponentialgesetz vor sich und ist etwa 2,5 mal so stark als die Absorption der Primärstrahlen.

Bei entsprechenden Unterss. kommen G. G. Barkla und C. A. Sadler[1] zu allgemein gültigen Schlüssen, von denen wir nur die wichtigsten hervorheben: Viele Elemente — vielleicht alle — emittieren, wenn sie einer passenden Röntgenstrahlung ausgesetzt werden, ein homogenes X-Strahlenbündel, das charakteristisch ist für die emittierende Substanz. Wenn eine Strahlung von absorbierbarerem Typus als die charakteristische Strahlung einer bestimmten Substanz auf diese auftrifft, so wird diese charakteristische sekundäre Strahlung nicht merklich erregt. Wenn dagegen die auffallende Strahlung durchdringender ist, als die charakteristische Strahlung der bestrahlten Substanz, dann wird diese charakteristische sekundäre Strahlung ausgelöst. Der von der absorbierenden Platte weggehende Strahl besteht aus einem weicher gewordenen primären Strahl, der in der ursprünglichen Richtung weitergeht, aus ein wenig zerstreuter Strahlung und aus einer gleichförmig verteilten homogenen Strahlung. Eine andere Art transformierter X-Strahlung scheint nicht vorzukommen. — Eine homogene, von einem Element ausgehende Strahlung scheint besonders leicht durch dieses Element und durch Elemente vom benachbarten Atomgewicht hindurchzugehen; denn diese Strahlung ist nur etwas weniger oder mehr durchdringend, als die den betreffenden Elementen charakteristische Strahlung. — Die Energie der in Sekundärstrahlung verwandelten Primärenergie ist so groß, daß die sekundäre X-Strahlung von der Antikathode einer Röntgenröhre einen beträchtlichen Teil des heterogenen Strahlenbündels ausmacht.

In einer weiteren Arbeit untersucht einer der beiden Vff. C. A. Sadler[2], wie sich Metalle unter dem Einfluß solcher Sekundärstrahlen verhalten. Es zeigt sich, daß die Tertiärstrahlung einer bestimmten Substanz das gleiche Durchdringungsvermögen hat wie die homogene sekundäre Strahlung, die unter dem Einfluß der primären Röntgenstrahlung in der betreffenden Substanz entsteht, und daß sie nur dann ausgelöst wird, wenn die erzeugende Sekundärstrahlung härter ist als die der Substanz eigentümliche Strahlung. Entsprechende Verhältnisse liegen vor bei den Unterss. von G. W. C. Kaye[3] über Emission von Röntgenstrahlen durch dünne Metallblätter. Es wird

1) Phil. Mag. (6) **17**. 739 bis 760; Nat. **80**. 37.
2) Ib. (6) **18**. 107 bis 132.
3) Cambr. Proc. **15**. 269 bis 272.

Digitized by Google

der Unterschied der Röntgenstrahlung untersucht, die von der Vorder- und Rückseite einer von Kathodenstrahlen getroffenen Antikathode aus dünnen Metallblättern ausgeht. Es zeigt sich, daß die von der Rückseite ausgehende Röntgenstrahlung eine größere Intensität hat, als die von der Vorderseite ausgehende. Außerdem ist bei heterogenen Kathodenstrahlen diese letztere weicher als die erstere.

Durch diese Versuche klären sich in gewisser Weise auch die Unterss. von J. Stark[1] zur experimentellen Entscheidung zwischen Ätherwellen- und Lichtquantenhypothese. In einer Röntgenröhre war als Antikathode eine Holzkohlenscheibe so angebracht, daß das Kathodenstrahlbündel senkrecht auffiel. Es wurde die Intensität der Röntgenstrahlen auf der Vorder- und Rückseite der Antikathode gemessen. Die Verteilung der Intensität der Röntgenstrahlen war dissymmetrisch und die Strahlen nach der Rückseite waren härter als die nach vorn. Der Vf. glaubt diese Resultate nur durch Anwendung der Lichtquantenhypothese erklären zu können. A. Sommerfeld[2] zeigt demgegenüber, daß sich die Beobachtungen von Stark mit Hilfe der elektromagnetischen Theorie einfach berechnen lassen und prüft dann die von ihm aufgestellte Theorie unter anderem auch an den oben besprochenen Versuchen von Kaye.

Eine Gesetzmäßigkeit in diesem Zusammenwirken von Primär- und Sekundärstrahlung ist dann ausgesprochen von C. G. Barkla.[3] Wenn Röntgenstrahlen auf eine Substanz R auffallen, die weicher sind als die von R ausgesandte Sekundärstrahlung, so werden sie derart absorbiert, daß die Absorption proportional ist der Absorption in einer Substanz, die keine charakteristische Sekundärstrahlung aussendet. Die Folge ist eine „normale“ Ionisation. Wenn dagegen die Primärstrahlung härter wird als die für R charakteristische Sekundärstrahlung, so wird sie in viel stärkerem Maße absorbiert, die Sekundärstrahlung wächst und damit die Ionisation. Wächst die Härte der Primärstrahlen noch mehr, so nimmt die Absorption durch R wieder ab und damit auch die Sekundärstrahlung.

An die Versuche von Barkla knüpft J. Stark[4] an, wenn er in einer Tabelle zeigt, daß die von Barkla untersuchten homogenen Sekundärstrahlen in ihrer Entstehung und Eigenschaft sich ganz analog verhalten wie die Fluoreszenz im Bandenspektrum eines Körpers oberhalb $\lambda = 1 \cdot 10^{-5}$ cm. Er folgert daraus, daß die chem

1) Physik. Z. **10**. 902 bis 913.
2) Ib. **10**. 969 bis 976.
3) Nat. **80**. 187.
4) Physik. Z. **10**. 579 bis 586.

Digitized by Google

Elemente im Spektrum der Röntgenstrahlen Eigenfrequenzen besitzen, für welche die Absorption primärer Röntgenstrahlen mit einer Emission von Kathodenstrahlen und sekundären Röntgenstrahlen kleinerer Frequenz als die der primären verbunden ist. Auf rechnerischem Wege gelangt der Vf. zu der Ansicht, daß die mittlere freie Zeitlänge, die zwischen den aufeinanderfolgenden Emissionen zweier Röntgenstrahlenquanten vergeht, sehr groß ist, verglichen mit der Periode der Emission. Die zeitliche Koinzidenz der Emission mehrerer Röntgenstrahlenquanten ist sehr selten im Vergleich mit der Emission eines einzelnen Quantums. Vf. sieht die atomistische Struktur auch dieser Strahlung als wahrscheinlich an.

In der bekannten Streitfrage über die Gschw. der Röntgenstrahlen sind von E. Marx zwei Arbeiten erschienen: Experimentelles Verhalten und Theorie des App. zur Gschw-messung der Röntgenstrahlen[1] und: Über den Einfluß der Röntgenstrahlung auf das Einsetzen der Glimmentladung.[2]

Die Frage der Polarisation der Röntgenstrahlen[3] und ihrer Beugung[4] ist von Baßler, Herweg und Walther und Pohl weiter gefördert werden.

Kathodenstrahlen, Anodenstrahlen.

Bei seinen Unterss. zur Klärung der Frage, ob die kathodische Zerstäubung als ein chem. oder als rein physik. Vorgang anzusehen sei, kommt V. Kohlschütter[5] zu folgenden Resultaten: Die Zerstäubung ist der Stromstärke proportional und folgt, als Funktion der Spannung bei gleicher Stromstärke aufgetragen, im Stickstoff und Argon einer Geraden. Die bei gleicher Spannung und Stromstärke zerstäubten Mengen versch. Metalle stehen sowohl in Argon wie in Stickstoff im Verhältnis von Äqu-gewichten. Die einzelnen Metalle müssen in Stickstoff und Argon mit versch. Välenzzahl genommen werden. Die Zerstäubung ist in Argon größer als in Stickstoff und in beiden beträchtlich größer als in Wasserstoff. Die Natur des Gases übt also zweifellos einen Einfluß aus. — Demgegenüber zeigt J. Stark[6] rechnerisch, daß die Gschw., welche ein Atom der Kathode durch Stoß erhält, proportional der Quadratwurzel aus der Masse des

1) Ann. Phys. **28**. 37.
2) Ib. **28**. 153.
3) Ib. **28**. 808; **29**. 398.
4) Ib. **29**. 331.
5) Z. f. Elektroch. **15**. 316 bis 328.
6) Ib. **15**. 509 bis 512.

Digitized by Google

stoßenden Atomstrahles ist, und daß damit sich der Einfluß versch. Gase auf die Zerstäubung erklären läßt. Die Zahlen Kohlschütters entsprechen nach der Meinung des Vf. teilweise gar nicht den Forderungen der chem. Gesetze. So findet Kohlschütter bei 1200 Volt Kathodenfall für die in Wasserstoff, Stickstoff und Argon zerstäubten Goldmengen, die äqu. sein sollen, die Verhältnisse 1 : 3,14 : 5,8. Dies sind aber nicht multiple Proportionen. — Ebenso wendet sich F. Fischer[1] gegen die Schlüsse von Kohlschütter und zeigt, daß die Zahlen für die Äqu-gewichte keineswegs stimmen, da für die versch. Metalle eine versch. Wertigkeit angenommen ist.

Bei Unterss. über die Dimensionen der von der Kathode ausgesandten materiellen Teilchen kommt L. Houllevigue[2] zu folgenden Werten: Für das Vol. v: $7 \cdot 10^{-13}$ cbmm, $4{,}3 \cdot 10^{-13}$ cbmm. $7{,}9 \cdot 10^{-13}$ cbmm, für die Masse: $6 \cdot 10^{-12}$ mg Silber für jedes materielle Teilchen. Der Vf. schließt daraus, daß die Zerstäubung nicht in einem Loßreißen materieller Teilchen besteht, sondern daß man es mit einem Verdampfungs- und Kondensationsvorgang zu tun hat.

R. D. Kleeman[3] läßt Radium-γ-Strahlen auf eine Metallplatte fallen und beobachtet die ausgehende Sekundärstrahlung. Sie ist sehr wenig durchdringend. Die Durchdringungsfähigkeit ist unabhängig von der Dicke der bestrahlten Platte und einer Filtration des ursprünglichen Strahlenbündels durch dicke Metallschirme. Von der Rückseite der bestrahlten Platten geht ebenfalls eine sekundäre Strahlung von Kathodenstrahlcharakter aus, deren Gschw. sich aus magnetischen Ablenkungsversuchen gleich der von β-Radiumstrahlen ergibt.

J. A. Orange[4] benutzt bei seinen Versuchen versch. geformte Kathoden, z. B. besteht die eine aus zwei parallelen dreieckigen Platten. Es treten dabei sehr schöne und eigenartige Erscheinungen auf, die sich durch die Form des elektrischen Feldes und das Verhalten der Kathoden- und Kanalstrahlen erklären lassen.

Zur Unters. des Anodenfalls sei nur erwähnt die Arbeit von C. D. Child[5]: Anodenfall in einer Röhre und glühender CaO-Kathode. Als Resultate sind erhalten: 1. Der Anodenfall variiert stark mit dem Elektrodenabstand; bei kleinem Abstand ist er am größten. 2. Der Anodenfall ist für sehr schwache und sehr starke Ströme groß. Die mit dem Minimum des Anodenfalls korrespondierende

1) Z. f. Elektroch. **15**. 512 bis 514.
2) Ann. chim. phys. **17**. 297 bis 314; C. r. **148**. 1320 bis 1322.
3) Le Radium **6**. 83 bis 88; Proc. R. Soc. **82**. 103 bis 114.
4) Cambridge Proc. **15**. 217 bis 232.
5) Phys. Rev. **29**. 351 bis 368.

Digitized by Google

Stromstärke hängt vom Gasdruck und Elektrodenabstand ab. 3. In Wasserstoff ist der Anodenfall nahezu derselbe wie in Luft, er ist gleich für Eisen- und Quecksilberanoden, etwas größer für Aluminium.

Die Erzeugung pos. Strahlen durch ultraviolettes Licht behandelt eine Arbeit von Dember[1], die Strahlen selber eine Arbeit von W. Wien[2] (vgl. dazu das folgende Kapitel).

Kanalstrahlen.

W. Wien[3] hat bei der Messung der von Kanalstrahlen transportierten pos. Ladung die Annahme gemacht, daß die von einem Auffänger durch ein Galvanometer zur Erde fließende Strommenge identisch ist mit der Menge elektrischer Ladung, welche in der Zeiteinheit in Strahlenform durch die Auffängeröffnung eintritt. Dies sieht J. Stark[4] als fehlerhaft an und sucht diese Ansicht durch zwei Überlegungen zu begründen. Hiergegen wendet sich W. Wien[5], da Stark seine Kritik nicht durch Experimente gestützt habe. Nach seiner Ansicht hat sich Stark auf das Aussprechen bloßer Vermutungen beschränkt, so daß seine Behauptungen jeder Begründung entbehren.

Den Einfluß von Verunreinigungen auf den Doppler-Effekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffs untersucht B. Strasser.[6] Er reinigt ein Wasserstoffrohr durch langes Erhitzen bei gleichzeitigem Stromdurchgang. Dann war die ruhende Linie kaum sichtbar. Wurden Spuren fremder Gase hinzugefügt, so trat die ruhende Linie in ihrer normalen Schwärzung auf. Je höher das Atomgewicht des zugefügten Gases, desto stärker ist die Wirkung. Ähnlichen Einfluß üben die durch zerstäubende Elektroden in die Röhre gebrachten Teilchen aus. In einem Gemisch von Wasserstoff und Helium zeigte sich ein Überwiegen der Wasserstoffemission über die Heliumemission mit der Länge des Weges der Kanalstrahlen.

E. Dorn[7] ist es gelungen, an nur wenig mit Helium verunreinigtem Neon den Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen aufzufinden Derselbe war keineswegs an den stärksten Linien am größten. Eine Beziehung zum Zeeman-Effekt war nicht aufzufinden.

---

1) Ann. Phys. **30**. 137.
2) Ib. **30**. 349.
3) Ib. **30**. 349.
4) Physik. Z. **10**. 752 bis 756.
5) Ib. **10**. 862.
6) Ib. **10**. 404 bis 406.
7) Ib. **10**. 614.

Digitized by Google

Stark und Steubing[1] haben spektralanalytische Beobachtungen an Kanalstrahlen mit Hilfe großer Dispersion angestellt.

Zwei zusammenfassende Arbeiten über dieses Gebiet sind in diesem Jahre erschienen: 1. G. S. Fulcher: Unser gegenwärtiges Wissen von den Kanalstrahlen; eine ausführliche Bibliographie. Smithsonian Misc. Coll. **5**. 295 bis 324.

2. E. Gehrcke: Die Strahlen der positiven Elektrizität. 125 S., geh. 4,50 Mk., geb. 5,50 Mk. Leipzig, S. Hirzel.

XII. Radioaktivität.

α-Strahlen.

Die Frage nach der Natur der α-Teilchen ist von E. Rutherford und T. Royds[2] experimentell gelöst worden. Gereinigte Emanation, die der Gleichgewichtsmenge von 150 mg Radium entsprach, wurde durch Heben einer Quecksilbersäule in ein kleines Glasröhrchen von 1,5 cm Länge und 0,01 mm Wandstärke komprimiert. Die Wände dieser Glasröhre waren genügend fest, um Atm-druck auszuhalten, aber dünn genug, um dem größten Teil der ausgesandten α-Teilchen den Durchtritt zu gestatten. Das Emanationsröhrchen war von einer größeren zylindrischen Glasröhre von ungefähr 8 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser umgeben. Diese wurde leergepumpt. 24 Stunden nach Einführung der Emanation konnte nicht die geringste Spur Helium spektroskopisch entdeckt werden. Nach 2 Tagen war die gelbe Heliumlinie schwach sichtbar; nach 4 Tagen kamen die gelbe und grüne Linie hell heraus und nach 6 Tagen war praktisch das ganze Heliumspektrum sichtbar.

Eine Methode zum direkten Nachweis der Ladung der α-Strahlen ist von H. Greinacher[3] angegeben. Eine Messingplatte wurde mit einer Schellackschicht von ungefähr 0,03 mm Dicke überzogen und darüber eine Al-Folie von 0,0028 mm Dicke geklebt. Wurde die Messingplatte ganz in Paraffin eingebettet, so daß bloß ein kleines Stück der Al-Belegung frei blieb, so ließ sich beim Nähern eines Poloniumpräparates an die Belegung mit einem Quadrantenelektrometer eine pos. Aufladung der Messingplatte nachweisen.

---

1) Ann. Phys. **28**. 974.

2) Phil. Mag. **17**. 281 bis 285; Chem. N. **99**. 49; Jahrb. d. Radioakt. und Elektronik **6**. 1 bis 7.

3) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **11**. 179 bis 181.

Digitized by Google

Eine direkte Zählung der α-Strahlen durch die Scintillation ist von E. Regener[1] vorgenommen worden. Es wird mit dem Mikroskop die Anzahl der Scintillationspunkte bestimmt, die auf einem Dünnschliffe aus natürlicher Zinkblende oder Diamant unter der Wirkung von Poloniumstrahlen ausgelöst werden. Es wird so die Anzahl der in einer bestimmten Zeit von einem Präparat ausgeschleuderten α-Teilchen angegeben und außerdem aus dem gesamten Ladungstransport die Ladung eines einzelnen α-Teilchens und das elektrische Elementarquantum berechnet. Für dieses ergibt sich $e = 4{,}79 \cdot 10^{-10}$ E. S. E.

Eine photographische Meßmethode zur Bestimmung der Reichweite der α-Strahlen ist von B. Szilard[2] angegeben worden. Die Reichweite wurde nach dieser Methode stets 2 mm kleiner als nach der Ionisationsmethode gefunden. Vgl. dazu auch die Arbeit von W. Duane: Über den Wirkungsbereich der α-Strahlen.[3]

Neuere Versuche von M. Moulin[4] mit Kohlenstoff und Wasserstoff, bei denen elektrische Felder schräg zur Flugbahn der α-Teilchen angewandt wurden, sprechen zugunsten der Langevinschen Hypothese, daß die „anfängliche Wiedervereinigung" der in Gasen durch α-Strahlen erzeugten Ionen daher rührt, daß die Ionen nicht gleichförmig im ganzen Gasvol. verteilt sind, sondern daß sie anfänglich längs der Flugbahn der α-Teilchen eine beträchtlich größere Voldichte besitzen als im übrigen Raum. Wegen dieses Umstandes läßt sich die Gesamtzahl der von α-Teilchen erzeugten Ionen nur ungenau direkt bestimmen. H. Geiger[5] bestimmt deshalb die Ionisation, die von den α-Teilchen einer bekannten Menge RaC längs eines bestimmten Wegstückes erzeugt wird. Er findet als Gesamtzahl der von einem α-Teilchen des RaC in Luft erzeugten Ionen $2{,}37 \cdot 10^5$.

F. A. Harvey[6] findet in der Nähe von Körpern, die in Radiumemanation aktiviert waren, eine sehr leicht absorbierbare Strahlung, die er als eine α-Strahlung aus Radium B von 2,6 bis 3,0 mm Reichweite ansieht. H. L. Bronson[7] wendet sich gegen diese Ansicht und zeigt, daß auf dem aktivierten Draht keine Substanz vorhanden ist, die α-Teilchen von einer Reichweite zwischen 1 und 5 mm aussendet.

---

1) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **11**. 948 bis 965.
2) C. r. **149**. 271 bis 273.
3) Ann. Phys. **28**. 443.
4) C. r. **148**. 1757 bis 1779.
5) Le Radium **6**. 196 bis 200; Proc. R. Soc. **82**. 486 bis 495.
6) Physik. Z. **10**. 46 bis 48.
7) Ib. **10**. 393 bis 395; Nat. **80**. 159; Phys. Rev. **28**. 452 bis 453.

Digitized by Google

Bei der Unters. der α-Strahlungen versch. radioaktiver Substanzen hat Mlls. Blanquies[1] die Ionisationskurven von Radium C, Polonium und Aktinium B nach der Braggschen Methode untersucht. Ließ man die Maxima der einzelnen Kurven zusammenfallen, so zeigten die Kurven für RaC und Polonium völlige Identität, während die Kurve für AcB in ihrer Gestalt deutlich von diesen beiden Kurven abwich. Vielleicht wird diese Abweichung dadurch bedingt, daß von AcB zwei Arten α-Strahlen ausgehen, die sich in ihrer Reichweite nur wenig unterscheiden.

β-Strahlen.

W. Makower[2] bestimmt die Anzahl der von dem in 1 g Radium befindlichen RaC pro Sekunde ausgehenden β-Teilchen zu $5{,}0 \cdot 10^{10}$.

Zur Bestimmung der Absorption homogener β-Strahlen durch Materie stellt W. Wilson[3] zwischen ein Radiumpräparat und ein Blattelektroskop in einem Magnetfeld versch. Diaphragmen so auf, daß nur β-Strahlen von ganz bestimmtem Krümmungsradius in das Elektroskop gelangen können. Der Vf. findet, daß diese homogenen β-Strahlen nicht nach einem Exponentialgesetz absorbiert werden, sondern nach einem linearen. Er hält deshalb die Strahlen von UrX, RaE und Ac für heterogen und schließt weiter aus seinen Versuchen, daß die β-Strahlen beim Durchgang durch Materie einen Gschw-verlust erleiden. Weiter wird experimentell bestimmt, wie sich die Absorption der Strahlen mit ihrer Gschw. ändert. Gegen diese Ausführungen wenden sich O. Hahn und L. Meitner.[4] Nach ihrer Meinung liefern die Wilsonschen Versuche weder den Beweis für ein lineares Absorptionsgesetz einheitlicher β-Strahlen, noch lassen sie eine merkliche Gschw-verminderung der Teilchen erkennen. Die Vff. selber haben weiter[5] auch mit Radiumpräparaten gearbeitet, die chem. von sämtlichen Zerfallsprodukten befreit sind. Dieses Radium emittiert typische β-Strahlen, die sich deutlich durch ihr Durchdringungsvermögen von den anderen β-Strahlen unterscheiden. Sie werden in 0,00222 cm Al zur Hälfte absorbiert, was einem Absorptionskoeff. $\lambda = 312\,\mathrm{cm}^{-1}$ entspricht. Es soll jedem Radioelement nur eine Strahlenart entsprechen; man muß also aus dem Vorhandensein

1) C. r. **148**. 1753 bis 1756; Le Radium **6**. 230 bis 232.
2) Phil. Mag. **17**. 171 bis 180.
3) Proc. R. Soc. (A) **82**. 611 bis 628.
4) Physik. Z. **10**. 948 bis 950.
5) Ib. **10**. 741.

Digitized by Google

dieser β-Strahlung auf eine komplexe Natur des α-strahlenden Radiums schließen.

Auch H. W. Schmidt[1] modifiziert seine früher entwickelten Anschauungen über den Durchgang von β-Strahlen durch Materie dahin, daß die β-Teilchen beim Durchgang durch Materie doch einen Gschw-verlust erfahren, der um so größer ist, je kleiner das Atomgewicht der absorbierenden Substanz. Unter der Annahme, daß die Durchdringungsfähigkeit $1/\mu$ linear mit der Schichtdicke abnimmt, ergibt sich für die Intensität der durchgelassenen Strahlung die Formel

$$J = J_0 e^{-\mu x - v(xD)^2},$$

wo D die Dichte ist. Die Formel gibt für nicht zu kleine Werte von x die Beobachtungen gut wieder.

J. A. Crowther[2] beobachtet die Streuung von Radium-β-Strahlen durch Luft und zeigt, daß die Intensität mit zunehmender Entfernung d vom Ursprung nach einem Exponentialgesetz $e^{-\sigma d}$ abnimmt. Der „Streuungskoeff." σ nimmt mit zunehmender Gschw. v der Strahlen stark ab. Eine entsprechende Erscheinung beobachtet J. P. V. Madsen.[3] β-Strahlen treten von unten in ein kugelförmiges Ionisationsgefäß ein, das symmetrisch durch einen horizontalen Schirm aus dem zu untersuchenden Material getrennt ist und in dessen oberem und unterem Teil eine ringförmige, mit einem Elektrometer verbundene Elektrode sitzt. Die Gesamtmenge der von der Rückseite ausgehenden zerstreuten Strahlung wächst mit zunehmender Schirmdicke rasch zu einem Maximum an, um dann langsam abzunehmen. Die von der Vorderseite ausgehende zerstreute Strahlung strebt mit zunehmender Schirmdicke allmählich einem Maximum zu.

Die Frage der sekundären Strahlen ist auch gefördert worden. F. E. Hackett[4] beobachtet eine sekundäre von γ-Strahlen ausgelöste β-Strahlung. Gemessen wird die Ionisation, die von sekundären β-Strahlen hinter einer von γ-Strahlen getroffenen Platte erzeugt wird. Für Substanzen mit einem Atomgewicht kleiner als 130 war die Sekundärstrahlung konstant, für höhere Atomgewichte wächst die Sekundärstrahlung an.

C. Davison[5] macht den Versuch, das Vorhandensein einer nicht ablenkbaren Strahlung vom Typus der X-Strahlen nachzuweisen, die beim Auftreffen von β-Teilchen auf feste Materie entstehen. Ein

1) Physik. Z. **10**. 929 bis 948.
2) Cambr. Proc. **15**. 273 bis 274.
3) Phil. Mag. (6) **18**. 909 bis 915.
4) Dubl. Trans. (2) **9**. 201 bis 218.
5) Phys. Rev. **28**. 469.

Digitized by Google

derartiger Nachweis ist dem Vf. mit der benutzten Versuchsanordnung nicht gelungen.

Dagegen beobachtet auch S. S. Allen[1] eine Sekundärstrahlung von festen Körpern, Lsgg. und reinen Fll. unter dem Einfluß der β-Strahlen des Radiums. Wenn reine Substanzen benutzt wurden, zeigte sich, daß die Sekundärstrahlung mit wachsendem Atomgewicht anstieg. Bei der Sekundärstrahlung gepulverter Salze schien das Mol-gewicht der bestrahlten Substanz nicht von Bedeutung zu sein. Dagegen zeigten die Substanzen, deren Moleküle aus hochatomigen Elementen zusammengesetzt sind, im allgemeinen eine starke Sekundärstrahlung. Irgendwelche Gesetzmäßigkeiten konnte der Vf. jedoch nicht nachweisen. Bei wässerigen Salzlösungen, die nur Atome von niedrigem Atomgewicht enthielten, war die durch die gelöste Substanz hervorgerufene Zunahme der Sekundärstrahlung ungefähr proportional der Konz., selbst bei hohen Konzz. Wenn die Lsgg. Atome von hohem Atomgewicht enthielten, war Proportionalität zwischen Zunahme der Sekundärstrahlung und Konz. bloß bei niedrigen Konzz. vorhanden. Bei höheren Konzz. schien die Sekundärstrahlung sich einem Sättigungswerte zu nähern.

γ-Strahlen.

Eine genauere Unters. der γ-Strahlen von Uran und eine weitere der γ-Strahlen von Uran und Radium liegt vor von F. Soddy und A. S. Russell.[2] Die Vff. finden, daß die von ihrem Ur-X-Präparat ausgehende durchdringende Strahlung bei Schichtdicken von 1 bis 5 cm Pb nach einem reinen Exponentialgesetz absorbiert wird. Bei geringeren Dicken der absorbierenden Substanz (0,3 bis 0,9 cm Pb) gilt das Exponentialgesetz nicht mehr; es ist in relativ großer Menge eine viel weichere Strahlung vorhanden, die von 1 cm Pb vollständig absorbiert wird. Die γ-Strahlung wurde dann mit der γ-Strahlung von RaC verglichen. Es ergab sich, daß 1 g Uran und 0,01 mg Radium die gleiche γ-Strahlung aussenden. Dagegen ist die γ-Strahlintensität eines Radiumpräparates 50 mal stärker als die eines Ur-X-Präparates von gleicher β-Strahlintensität. β- und γ-Strahlung eines bestimmten Radioelementes scheinen deshalb nicht in direktem Zusammenhang zu stehen. Die Absorption der γ-Strahlen von Ur-X und Radium ist rein exponential und außerdem proportional der Dichte der durchstrahlten Substanzen. Der Wert λ/d (Absorptionskoeff. durch Dichte) war für alle, außer für die leichtesten und

1) Phys. Rev. **29**. 177 bis 211.

2) Nat. **80**. 7; Physik. Z. **10**. 249 bis 251; Phil. Mag. (6) **18**. 620 bis 649.

Digitized by Google

schwersten Substanzen, 0,047 bei Benutzung von Ur-X- und 0,040 bei Benutzung von RaC-Strahlen.

Der Frage, wie die Ionisation durch X-Strahlen zustande kommt, gehen versch. Autoren nach. L. Vegard[1] zeigt durch Anwendung zweier Radiumpräparate, von denen das eine fest, das andere beweglich aufgestellt ist, daß die von mehreren Präparaten in Luft durch γ-Strahlen hervorgebrachte Ionisation rein additiver Natur ist. — Ob nun die beobachtete Ionisation von der direkten Wirkung der γ-Strahlen oder bei einem Elektroskop z. B. von der von ihnen an den Gefäßwänden ausgelösten β-Strahlung herrührt, sucht R. D. Kleemann[2] dadurch zu entscheiden, daß die Ionisation in geeigneten Gefäßen gemessen wurde, einmal wenn die Ionisationsgefäße unbeeinflußt waren, das andere Mal, wenn sie in ein so starkes Magnetfeld gebracht wurden, daß die an den Wänden entstehenden β-Strahlen keinen merklichen Weg in Luft zurücklegen konnten. Es zeigte sich, daß durch starke Magnetfelder die Ionisation höchstens auf den halben Betrag herabgesetzt werden konnte, daß also ein Teil der in Zerstreuungsgefäßen gemessenen Ionisation durch die direkte Wirkung der γ-Strahlen auf die Gasmoleküle bedingt wird.

Was nun die Ionisation anbelangt, die durch γ-Strahlen in versch. Gasen hervorgerufen wird, so findet derselbe Vf.[3] folgendes: Er läßt die γ-Strahlen eines gut geschützten Radiumpräparates fallen auf einen Radiator (Zink, Kohle oder Blei). Da werden sekundäre γ-Strahlen ausgelöst. Die dringen in ein Ionisierungsgefäß ein, das mit versch. Gasen gefüllt werden kann. Für die Gase, deren Moleküle aus H-, C-, N-, O-, S-, Cl-Atomen zusammengesetzt sind, ist die Ionisation bei den drei Radiatoren für die primären und die sekundären Strahlen gleich, während für die Gase mit Atomen von größerem Atomgewicht wie das Chlor sich ein großer Unterschied zwischen den primären und den Sekundärstrahlen, deren im allgemeinen geringere Härte vom Radiator abhängt, bemerkbar macht. In diesen Gasen ist die durch die sekundären γ-Strahlen hervorgerufene Ionisation größer.

J. P. V. Madsen[4] stellt Metallplatten in geeigneter Weise in den Gang von primären γ-Strahlen und beobachtet die von der Vorder- und Rückseite ausgehende sekundäre γ-Strahlung. Diese hängt in ihrer Intensität und ihrem Durchdringungsvermögen vom

1) Cambr. Proc. **15**. 78 bis 81.
2) Ib. **15**. 169 bis 177.
3) Proc. R. Soc. (A) **82**. 358 bis 377. 4) Phil. Mag. (6) **17**. 423 bis 448.

Digitized by Google

durchstrahlten Material ab und zeigt für bestimmte Materialien in Qualität und Quantität auffällige Symmetrieunterschiede. — Zu entsprechenden Resultaten kommt A. S. Eve.[1] Die Intensität der Sekundärstrahlung ist bei ihm bei der getroffenen Fläche unabhängig von der Härte der Strahlen und nimmt mit wachsendem Atomgewicht der bestrahlten Platte zu. Dagegen nimmt die Intensität der von der Rückseite der bestrahlten Platte ausgehenden Sekundärstrahlung mit wachsendem Atomgewicht der bestrahlten Platten zunächst ab, bei noch höherem wieder zu. Bei weichen γ-Strahlen ist die Intensität der von hochatomigen Elementen ausgehenden Sekundärstrahlung kleiner als bei harten γ-Strahlen.

Was den Absorptionskoeff. der γ-Strahlung des Radiums selber anbelangt, so bestimmt Y. Tuomikoski[2], daß die Strahlung nach Durchdringung einer beträchtlichen Bleischicht nicht exponentiell mit wachsender Schichtdicke abnimmt. Die Abnahme erfolgt nach den ersten 1,5 cm Blei nahezu exponentiell bis zu einer Schichtdicke von 12 cm. Innerhalb dieses Bereiches hat der Absorptionskoeff. Werte von 0,52 bis 0,51 cm^{-1}. Der spätere Verlauf der Absorptionskurve zeigt deutliche Wendepunkte, den ersten bei einer Schichtdicke von 12 cm, den zweiten bei 15,7 cm. Die dazu gehörigen Werte des Absorptionskoeff. sind 0,37 und 0,25 cm^{-1}.

Nachdem in der atmosphärischen Luft die Existenz einer Strahlung von hoher Durchdringungsfähigkeit zweifelsfrei festgestellt ist, versucht man sie als γ-Strahlung radioaktiver Substanzen zu deuten. Es liegen bereits eine Reihe von Beobachtungen vor über tägliche Periode der Strahlung und Möglichkeiten der Ausgangsstelle der Strahlen. Die Ansichten darüber, ob die Quelle der Strahlung außerterrestrisch ist, ob sie in der Atm. oder in den obersten Erdschichten liegt, sind noch nicht geklärt. Es sind dazu zu vergleichen die einschlägigen Arbeiten von Pacini[3], Kurz[4], Gockel[5], Wulff.[6]

Wirkungen der Becquerelstrahlen.

Bei der Einwirkung der Radiumstrahlen auf Wasser gibt A. Debierne[7] an, daß etwa 1 % der Strahlenenergie der β- und

1) Phil. Mag. (6) **18**. 275 bis 291.
2) Physik. Z. **10**. 372 bis 374.
3) Rend. R. Accad. dei Linc. **18**. I, 3, 123 bis 129.
4) Physik. Z. **10**. 834 bis 845; Verh. d. D. Phys. Ges. **11**. 624 bis 647.
5) Arch. de Genève **27**. 619 bis 620; Physik. Z. **10**. 845 bis 847.
6) Physik. Z. **10**. 152 bis 157, 997 bis 1003; Le Radium **7**. 171 bis 178.
7) Le Radium **6**. 65 bis 66; C. r. **148**. 703 bis 705; Chem. N. **99**. 210.

Digitized by Google

γ-Strahlen in chem. Energie umgesetzt wird bei der Zers. des Wassers. Ein ähnlicher Nutzeffekt ergab sich auch für die α-Strahlen.

M. Kernbaum hat in mehreren Arbeiten die chem. Wirkung der durchdringenden Strahlen auf das Wasser untersucht. Schon in der ersten Arbeit[1] findet er in der entw. Gasmenge einen Überschuß an Wasserstoff und gleichzeitig in dem Wasser eine etwa äqu. Menge von Wasserstoffsuperoxyd. Durch quantitative Versuche weist der Vf. dann nach[2], daß bei der Wasserzers. durch β- und γ-Strahlen kein Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird, sondern nur Wasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Die für den chem. Umsatz verbrauchte Energie beträgt höchstens $^1/_{10000}$ der gesamten von dem Radium abgegebenen Energie. Der Effekt wird wahrscheinlich allein durch die β-Strahlen hervorgerufen. Hierfür sprechen Versuche des Vf., bei denen es nicht gelang, eine Zers. des Wassers durch Röntgenstrahlen nachzuweisen. In einer weiteren Arbeit[3] zeigt dann derselbe Vf., daß ultraviolettes Licht, analog den β-Strahlen, die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bewirkt.

H. Herchfinkel[4] bestätigt die Beobachtungen von Ramsay und Cameron, daß Kohlensäure durch Radiumemanation aufgespalten wird.

Um über die Frage, wie die Farben der Mineralien entstanden sind, Aufschlüsse zu erhalten, untersucht C. Doelter[5] in einer Reihe von Arbeiten die Farbänderung, die eine große Zahl von Mineralien durch Bestrahlung (Radium, Röntgenstrahlung, ultraviolettes Licht), bei Ggw. versch. Gase und durch Erhitzen in diesen, erleidet. Als allgemeines Resultat ergibt sich, daß die dilut gefärbten Mineralien weniger den Einflüssen und der Temp-erhöhung widerstehen können, als die idiochromatischen und durch isomorphe Beimengungen gefärbten Körper. Die Natur der Wirkung der Radiumstrahlen ist wahrscheinlich bei versch. Stoffen sehr versch. Zur Erklärung der Farbänderung zieht der Vf. in Fällen, wo anderweitige chem. Einwirkung ausgeschlossen scheint, die Bildung kolloidaler Metalle oder Verbb. in Betracht.

Der violettrosa gefärbte Kunzit fluoresziert bekanntlich unter dem Einfluß von β- und γ-Strahlen intensiv rosa. Durch Bestrah-

1) C. r. **148**. 705 bis 706; Chem. N. **99**. 211.

2) C. r. **149**. 116 bis 117.

3) Le Radium **6**. 225 bis 228.

4) Ib. **6**. 228 bis 230.

5) Tschermaks Mitt. **28**. 8 S.; Ion **1**. 301; Monatshefte f. Chem. **30**. 179 bis 229; Wiener Anz. 69; Centralbl. f. Min. **8**. 232 bis 234.

Digitized by Google

lung mit einem starken Radiumpräparat nimmt nach St. Meyer[1] der Kunzit schon nach wenigen Tagen eine grüne Farbe an, die sich bei weiterer Bestrahlung nicht mehr ändert. Eine Änderung in der Intensität und Farbe der Fluoreszenzstrahlung wird durch die Farbänderung nicht bedingt. Sowohl das Fluoreszenzlicht wie das Nachleuchten sind polarisiert. Durch die Wirkung von violettem oder ultraviolettem Licht wird die Farbänderung rückgängig gemacht.

Einschlüsse sind in gewissen Mineralien von pleochoritischen Höfen umgeben. Optische Veränderungen ähnlicher Art sind von O. Mügge[2] durch Bestrahlung erzeugt worden, indem kleine $RaBr_2$-Kristalle längere Zeit direkt auf die betreffenden Mineralien aufgelegt wurden. In einem Gestein, das radioaktive Einschlüsse enthält, kommen die Höfe um so häufiger vor, und sie sind um so ausgeprägter, je älter es ist. Kommt das Gestein in einer jüngeren Formation vor oder ist eine neuerliche Erhitzung des Gesteins anzunehmen, so fehlen die Höfe. Die Intensität der Wirkung ist bei Zirkon, dem am häufigsten von Höfen umgebenen Einschlußmineral, von der Größenordnung von 1 % der Aktivität von Uranpecherz.

A. Meyère[3] hat versch. Varietäten von Korund und Diamant der Einwirkung von Radium, von X-Strahlen und Kathodenstrahlen ausgesetzt. In allen Fällen trat eine gelbe bis braungelbe Färbung ein. Nach R. Brauns[4] nimmt ursprünglich braun gefärbter, durch Erhitzen entfärbter Sanidin und Zirkon unter Einwirkung eines Radiumpräparates wieder die ursprüngliche Farbe an. Dasselbe gilt von dem wahrscheinlich durch Hitze bereits in der Natur entfärbten Sanidin und Zirkon aus Laven der Eifel. Farbloser Bergkristall wird nicht gefärbt, während Rauchquarz, der durch Erhitzen entfärbt ist, seine Farbe wiedererlangt. Der Vf. schließt daraus, daß die gefärbten Varietäten der besprochenen Minerale ihre dilute Färbung der Beimischung eines an sich farblosen fremden Stoffes verdanken, der durch Radiumstrahlen so umgewandelt wird, daß er den Mineralien die betreffende Färbung erteilt.

L. Frischauer[5] hat eine Erhöhung der Kristallbildung in unterkühlten Fll. durch Bestrahlung mit Radiumstrahlen, O. Flaschner[6] eine Einwirkung von β-Strahlen auf lichtempfindliche Lsgg. beob-

1) Physik. Z. **10**. 483 bis 484.
2) Centralbl. f. Min. **1909**. 65 bis 71, 113 bis 120, 142 bis 148.
3) C. r. **149**. 994 bis 995.
4) Centralbl. f. Min. **1909**. 721 bis 728.
5) Le Radium **6**. 161 bis 164.
6) J. Chem. Soc. **95**. 327 bis 331.

Digitized by Google

achtet. Die Unters. soll zunächst noch auf andere photochem. Prozesse, auch auf die Assimilation der Pflanzen, ausgedehnt werden.

In der Frage nach dem Verhalten der Dielektrika unter der Wirkung der Radiumstrahlen beobachtet B. Hodgson[1] eine Erhöhung der Leitf. durch β-Strahlen bei Paraffinöl, festem Paraffin, Ebonit, Vaselin. Die Leitf. wurde bei andauernder Bestrahlung noch größer und verschwand beim Aufhören der Bestrahlung. Dagegen konnte H. Greinacher[2] eine merkliche Erhöhung der Leitf. fester Dielektrizis durch α-Strahlen nicht hervorrufen. Versuche mit Petroläther und Paraffinöl ergaben dagegen folgende Resultate:[3] Die Leitf-erhöhung, die durch α-Strahlen zu bewirken ist, ist unabhängig von der Stromrichtung. Die Beww. der erzeugten pos. und neg. Ionen sind demnach nicht merklich versch. Mit höheren Spannungen tritt Sättigung der Leitf-erhöhung ein; es zeigt sich also ein ähnliches Verhalten wie bei dem durch α-Strahlen hervorgerufenen Ionisierungsstrom in Luft. Aus Vergleichsversuchen mit Luft wurde gefunden, daß ein α-Teilchen in Paraffinöl etwa 2000 mal, in Petroläther etwa 1000 mal weniger Ionen bildet, wie in Luft.

G. Moreau[4] untersucht die Beeinflussung des Entladungspotentials durch Bestrahlung der Elektroden. Er findet: Die Strahlung des Radiums, das ultraviolette Licht beeinflussen nicht den oszillatorischen Charakter des Funkens. Sie erniedrigen beträchtlich das Entladungspotential. Die Erniedrigung wächst mit der Intensität der Strahlung bis zu einer von der Strahlungsquelle unabhängigen Grenze, die abhängt vom Elektrodenmaterial und dem Gase. Radium wirkt durch seine schnellsten β-Strahlen.

Wärmeentwicklung von radioaktiven Substanzen.

H. H. Poole[5] bestimmt die Wärmeentw. durch Pechblende und findet pro Gramm Pechblende 0,000094 Calorien pro Stunde. Das wäre etwa doppelt so viel wie nach dem Radiumgehalt zu erwarten war.

Auf Grund der Bestimmungen von Pegram und Webb über die Wärmemenge, welche eine bestimmte Menge Thorium im Gleichgewicht mit seinen Umwandlungsprodukten entw., berechnet G. A. Blanc[6], daß das in 1 g der von ihm untersuchten Gesteine enthaltene

1) Phil. Mag. (6) **18**. 252 bis 258.
2) Le Radium **6**. 219 bis 224.
3) Physik. Z. **10**. 986 bis 997.
4) J. de Phys. (4) **8**. 16 bis 33, 94 bis 110.
5) Brit. Assoc. Rep. Dublin **1908**. 635.
6) Rend. R. Accad. dei Linc. (5) **18**. I. 289 bis 294.

Digitized by Google

Th im Mittel $1{,}01 \cdot 10^{-9}$ g-cal. pro Stunde entw. Weiter schätzt Blanc nach Angaben von Strutt und von Rutherford die entsprechende Wärmemenge, die das Radium und seine Umwandlungsprodukte in den von Strutt untersuchten Gesteinen entw., zu $5{,}54 \cdot 10^{-10}$ g-cal. Danach würde also das Thorium und seine verwandten Produkte etwa doppelt so viel Wärme im Verhältnis erzeugen als die Familie Uran-Radium.

Zur Beobachtung von Wärmewirkungen, wie sie hier in Frage kommen, beschreibt W. Duane[1] ein äußerst empfindliches Differentialkalorimeter, mit dem er in einigen Minuten eine Wärmeentw. von $^1/_{1000}$ g-cal./Stunde nachzuweisen imstande ist. Mit diesem App. bestimmt der Vf. die von einem 0,80 mg $RaBr_2$ enthaltenden Präparat entw. Wärmemenge zu 120 g-cal. pro Gramm Ra in der Stunde. Die von einem Radiothorpräparat gelieferte Wärmemenge ergibt mit Rücksicht auf die Unsicherheit der Definition des Präparates das Resultat, daß bei Radiothor die pro Gramm in der Stunde ausgestrahlte Wärmemenge von derselben Größenordnung wie beim Radium ist. Weiter[2] wird die Wärmeentw. eines 0,2 g schweren poloniumhaltigen Präparates zu 0,0117 g-cal./Stunde gemessen und festgestellt, daß die von dem Poloniumpräparat entw. Wärmemenge auf das Bombardement der Substanz durch ihre eigenen α-Partikel zurückzuführen ist.

Spezielle radioaktive Körper.

Die auf diesem Gebiet erschienenen Arbeiten sind von so großer Zahl, daß wir sie, um die Übersicht zu wahren, zusammenstellen müssen nach den Ergebnissen bei den einzelnen Körpern, die untersucht worden sind.

Uran. — J. Danne[3] findet bei seinen Versuchen über die Absch. des Uran-X die Wahrscheinlichkeit der Existenz eines neuen radioaktiven Produktes, das sich zwischen Uran und Uran-X einschieben würde. Der Vf. schlägt den Namen Radiouran vor. Über die Zerfallszeit werden genauere Angaben noch nicht gemacht. — Als Endprodukt in der Zerfallsreihe des Urans sieht J. A. Gray[4] nach Unters. gut kristallisierter Uranmineralien das Blei an. Er schätzt den Bleigehalt des Aubunit z. B. auf $^1/_{20000}$ g per g. Daraus würde sich ein

1) Soc. franç. d. Phys. Nr. 298; C. r. **148**. 1448 bis 1451; Le Radium **6**. 307 bis 310.

2) C. r. **148**. 1665 bis 1667.

3) Ib. **148**. 337 bis 339; Le Radium **6**. 42 bis 43.

4) Phil. Mag. **18**. 816 bis 818.

Digitized by Google

Alter des Minerals von etwa 1 Million Jahren berechnen. — F. Soddy[1] hat in drei sorgfältig gereinigten Lsgg. im Laufe von ca. drei Jahren eine Zunahme des Radiumgehaltes nachweisen können. Für das Zwischenprodukt Ionium würde sich eine Periode von ungefähr 10000 Jahren ergeben.

R. W. Forsyth[2] untersucht den Einfluß der Temp. auf die Entstehungsgschw. von Uran-X. Er konnte bei Temp-unterschieden von 1000° einen Unterschied in der Bildungsgschw. nicht beobachten. — A. Ritzel[3] beobachtet die Aufnahme des Uran-X durch Kohle. Lsgg. von Urannitrat wurden längere Zeit mit Tierkohle bei Zimmertemp. geschüttelt; alsdann wurde die Konz. c_K des in die Kohle gewanderten und die Konz. c_L des in der Lsg. verbliebenen Ur-X durch Messung der β-Strahlenaktivität bestimmt. Die Kohle nimmt das Ur-X zunächst schnell, dann langsamer auf. Nach ca. 10 Tagen wird ein Gleichgewicht erreicht, für welches die Beziehung gilt: $c_L/c_K =$ konst. Der Wert von c_L/c_K hängt von der Urankonz. ab.

Für die Gschw. der β-Teilchen des Uran-X findet H. W. Schmidt[4] durch Ablenkungsversuche $2{,}76 \cdot 10^{10}$ cm/sec. Die von Ur-X ausgehende weiche Strahlung ist ebenfalls eine β-Strahlung. Die gesamte von Uran-X ausgehende Strahlung läßt sich auffassen als Summe zweier Strahlungen, von denen jede nach einem reinen Exponentialgesetz von Aluminium absorbiert wird. — F. Soddy[5] konnte nach Abklingung der β-Strahlung in Ur-X-Präparaten eine schwache konstante α-Strahlung nachweisen, die von einem direkten Zerfallsprodukt des Ur-X herrühren soll. Es soll[6] aus Ur-X ein strahlenloses Produkt entstehen, das sich mit einer Halbwertszeit von ca. einem Tag in ein α-strahlendes Produkt von sehr langer Lebensdauer umwandelt.

Radium. — Eine zusammenfassende Arbeit „Über die Natur des Radiums" ist von F. Soddy[7] erschienen, eine Zusammenfassung über Atomgewichtsbestimmungen des Radiums von S. Curie.[8] Aus

1) Nat. **80**. 308 bis 309; Physik. Z. **10**. 396.
2) Phil. Mag. (6) **18**. 207 bis 209.
3) Z. physik. Chem. **67**. 724 bis 761.
4) Physik. Z. **10**. 6 bis 16.
5) Nat. **79**. 366; Le Radium **6**. 53.
6) Nat. **80**. 37.
7) Übersetzt von G. Siebert, XVI und 272 S.; geh. 5 Mk.; Leipzig, J. A. Barth.
8) Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **6**. 38 bis 50.

Digitized by Google

spektroskopischen Daten bestimmt W. M. Watts[1] das Atomgewicht des Radiums zu 226,6.

O. Hahn hat früher gezeigt, daß bei der Aktivierung durch Aktinium auf der neg. Elektrode Aktinium X sich ansammelt, und zur Erklärung dieser Erscheinung die Annahme gemacht, daß die Rückstoßwirkung, welche das Restatom des Radioaktiniums bei der Aussendung der α-Partikel erfährt, hinreicht, um es aus dem Molekülverband zu lösen und in die Nähe der Elektrode zu bringen. O. Hahn und L. Meitner[2] versuchen nach dieser Methode aktive Niederschläge aus nichtemanierenden Substanzen, speziell aus den aktiven Niederschlägen des Radiums, Aktiniums, Thoriums zu gewinnen. Es konnte so reines Aktinium C hergestellt werden. Eine Trennung von Thorium B und Thorium C gelang nicht, dagegen der Nachweis der Existenz eines Thoriums D. Radium C ließ auch hier die Wahrscheinlichkeit sehen, daß es komplexer Natur ist. Dies wird in einer weiteren Arbeit bestätigt.[3] Radium C besteht mindestens aus zwei Substanzen, RaC_1 und RaC_2. Es liegen Anzeichen dafür vor, daß RaC_2 aus zwei Substanzen besteht, von denen die eine mit einer Periode von wenigen Sekunden, die andere mit einer Periode von 2 bis 2,5 Minuten zerfällt. — Eine genauere Unters. der Gesetzmäßigkeiten bei der Erscheinung des Rückstoßes ist von S. Ruß und W. Makower[4] vorgenommen worden. Für die beim Rückstoß freiwerdenden Restatome zeigt J. Franck[5], daß ihre Bew. gleich der Bew. der pos. Ionen des umgebenden Gases ist.

Radiumemanation. — Rutherford[6] zeigt durch Versuche über die Absorption der Radiumemanation durch Holzkohle, daß die Menge der absorbierten Emanation mit steigender Temp. abnimmt. Bei -150^0 absorbierte die Holzkohle die Emanation vollständig; oberhalb -40^0 beginnt die Emanation schnell zu entweichen; bei 10^0 wurden von der Kohle etwa 50%, bei 100^0 etwa 19% der Emanation zurückgehalten. Der Siedepunkt der Radiumemanation beträgt bei Atm-druck etwa -65^0 C[7], die Dichte beim Siedepunkt wird von

1) Phil. Mag. (6) **18**. 411 bis 413.

2) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **11**. 55 bis 62.

3) Physik. Z. **10**. 697 bis 703.

4) Ib. **10**. 361 bis 372; Proc. R. Soc. **82**. 205 bis 224; Le Radium **6**. 182 bis 188.

5) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **11**. 397 bis 405.

6) Chem. N. **99**. 76.

7) Nat. **79**. 457 bis 458.

Digitized by Google

Rutherford auf 5 geschätzt.[1] Bestätigungen früherer und z. T. auch dieser letzten Beobachtungen bringt A. Debierne.[2] R. W. Gray und W. Ramsay[3] bestimmen als Siedepunkt bei Atm-druck —48,5°, als Dichte schätzen sie etwa 7.

Nach Versuchen von L. Chaumont[4] findet sich das Gesetz, daß der Diffusionskoeff. proportional der Wurzel aus dem Mol-gewicht ist, gut bestätigt bei H_2, CO_2, H_2O, CS_2; Äther macht eine Ausnahme. Das Mol-gewicht der Emanation würde nach diesen Versuchen zwischen 75 und 100 liegen.

Bei weiteren Versuchen bestimmen R. W. Gray und W. Ramsay[5] den Siedepunkt der Radiumemanation zu —62° C, den Schmelzpunkt zu —71°; die Dampfdruckkurve endigt bei dem kritischen Druck 62,4 Atm. und der kritischen Temp. +101,5° C. Das Vol. der Emanationsmenge, die mit 1 g Ra im Gleichgewicht ist, wird zu 0,601 cmm bei 0° und 760 mm Hg angegeben. Im periodischen System kommen für das Atomgewicht der Radiumemanation die Werte 176 und 219 in Betracht.

Über das Entweichen der Emanation aus Salzen liegen zwei Arbeiten vor, von H. Herchfinkel[6] und von L. Kolowrat.[7] Das Emanationsvermögen von Ra-Salzen läßt sich bedeutend steigern, wenn man das Ra-Salz mit anderen Salzen vermischt, indem man es mit ihnen aus einer Lsg. ausfällt. Besonders große Effekte wurden mit den Hydroxyden von Fe und U, dem Fluorid von Didym und mit Eisenchromat erzielt. — Nach Kolowrat gibt ein geschmolzenes Salz, dem eine Spur $RaCl_2$ zugesetzt ist, die fortwährend produzierte Emanationsmenge ganz an das Gas der Umgebung ab; bei tieferen Tempp. ist diese Abgabe unvollständig. Vf. untersucht die Abhängigkeit der Abgabe von der Temp. und der Zeit nach der Einstellung einer bestimmten Temp.

Ionium. — In einem aus den Rückständen von der Radiumdarst. stammenden Präparat, welches im wesentlichen aus ThO_2 bestand, haben St. Meyer und E. v. Schweidler[8] Ionium nachweisen können; für den Ionisierungsbereich der α-Strahlen ergibt sich der

1) Phil. Mag. **17**. 723 bis 729.
2) C. r. **148**. 1264 bis 1267; Chem. N. **99**. 301 bis 302.
3) Proc. Chem. Soc. **26**. 82 bis 83.
4) Le Radium **6**. 106 bis 108.
5) J. Chem. Soc. **95/96**. 1073 bis 1085.
6) C. r. **149**. 275 bis 278.
7) Le Radium **6**. 321 bis 327.
8) Wien. Anz. 1909. 239 bis 242.

Digitized by Google

Wert 2,4 bis 2,5 cm; die Existenz der β-Strahlen konnte nicht nachgewiesen werden. — B. Keetmann[1] hat das Ionium aus Uranmineralien hergestellt; die Trennung von Thorium bietet große Schwierigkeiten. Aus der Gschw., mit der Radium aus Ionium entsteht, wurde für die Periode des Radiums der Wert 1800 Jahre berechnet. Nach einem orientierenden Versuch beträgt die Periode des Ioniums mindestens mehrere tausend Jahre. Die Bildung von Aktinium konnte in einem mehrere Monate sich selbst überlassenen starken Ioniumpräparat nicht nachgewiesen werden.

Thorium. — G. C. Ashman[2] untersucht die spez. Aktivität des Thoriums und seiner Produkte und findet, daß das Thorium 11%, das Radiothorium 20%, das Th-X 69% der Gleichgewichtsaktivität verursachen. Dies spricht für die Beobachtungen von Hahn, nach denen das Thorium selbst α-Strahlen aussendet.

Verreibt man fein verteiltes Thoriummetall intensiv unter kalter, verd. Essigsäure, so geht beim Auswaschen nach E. Wedekind und H. Baumhauer[3] ein Teil des Thoriums kolloidal in Lsg. Eine solche Lsg. gibt die Thoriumemanation schneller ab als metallisches Thorium, aber langsamer als eine Lsg. von Thoriumnitrat.

H. Sirk[4] hat versucht, die Thoriuminduktion kathodisch aus ihren salzsauren Lsgg. auszufällen. Die abgeschiedene Menge des aktiven Niederschlags ist proportional seiner Konz. in der betreffenden Lsg. Sie wächst mit der durch die Zelle geschickten Elektrizitätsmenge, aber langsamer als der Proportionalität entsprechen würde und ist unabhängig von der an den Elektroden liegenden Spannung und dem Material der Kathode. — F. v. Lerch und E. v. Wartburg[5] haben durch Elektrolyse aus sauren Lsgg. des aktiven Niederschlags des Thoriums Thorium D abgeschieden. Th-D ist elch. unedler als Th-B, leichter flüchtig als Th-A und Th-B und löst sich in starken Säuren schwerer als Th-A und Th-B.

Aktinium. — Für die Emanationen des Aktiniums und des Thoriums wurde von S. Ruß[6], für die des Aktiniums auch von G. Bruhat[7] festgestellt, daß sie den gewöhnlichen Diffusionsgesetzen folgen.

1) Jahrb. d. Radioak. u. Elektronik **6**. 265 bis 274.
2) Sill. J. **27**. 65 bis 72.
3) Kolloid-Z. **5**. 191 bis 193.
4) W. Ber. **118**. 363 bis 371.
5) Ib. **118**. 1575 bis 1590.
6) Phil. Mag. **17**. 412 bis 422.
7) Le Radium **6**. 67 bis 73.

Digitized by Google

G. Bruhat findet als Diffusionskoeff. 0,112. Der gleiche Vf. übt dann an den Versuchen von S. Ruß Kritik, die dieser auf eine mißverständliche Auffassung seiner experimentellen Angaben zurückführt.[1] Hierauf läßt Bruhat seine Kritik fallen.[2] Das Mol-gewicht der Emanation findet Bruhat[3] dann nach seinen Diffusionbeobachtungen zu 70.

J. C. Mc Lennan[4] hat W. T. Kennedy[5] veranlaßt, Versuche über die Verteilung des aktiven Niederschlags des Aktiniums zwischen den Elektroden bei versch. Drucken zu machen. Nach Ansicht des Vf. sprechen die Ergebnisse für die Annahme, daß die durch die Strahlung erzeugten Ionen die Träger des aktiven Niederschlages sind.

O. Hahn[6] beobachtet, daß die „Restaktivität" des Aktiniums nichts anderes ist als Aktinium X, das sich beim Aktivieren auf der neg. Elektrode niedergeschlagen hat. Die Erklärung, die der Vf. für den Transport des Aktinium-X-Atoms an die neg. Elektrode gibt, ist folgende: Ein Atom Radioaktinium sendet beim Zerfall eine α-Partikel aus, das Restatom, Aktinium X, erfährt im Moment des Zerfalls einen Rückstoß. Da beim Zerfallsvorgang auch Elektronen das Radioaktiniumatom verlassen (β- und δ-Strahlen), ist das Restatom anfänglich pos. geladen. Die infolge des Rückstoßes dem Aktinium-X-Atom erteilte Gschw. wird, wenn kein Feld vorhanden, bald verloren gehen, und dann wird die Ladung alsbald neutralisiert werden. Im elektrischen Felde wird dagegen das Aktinium-X-Atom beschleunigt und in die Lage versetzt, neg. Trägern im Gasraum zu entgehen.

Einzelheiten. — Bei der Frage nach den radioaktiven Stoffen der Atm. kommt das Verhältnis der Thor- und Radiumwirkung zur Diskussion. W. Wilson[7] findet bei dem in der üblichen Weise angesammelten Niederschlag in Manchester im Anfange 62% im Mittel von Thorium herrührend.

Nach Dadourian würde dies als Verhältnis der Zahl der Emanationsatome des Radiums zu der des Thoriums den Wert 3700 ergeben. An der Erdoberfläche ist danach der Gehalt eines Kubik-

1) Le Radium **6**. 109.
2) Ib. **6**. 109.
3) C. r. **148**. 628 bis 631.
4) Nat. **79**. 487 bis 488; Phys. Rev. **28**. 379 bis 382.
5) Phil. Mag. **18**. 744 bis 757.
6) Physik. Z. **10**. 81 bis 88.
7) Phil. Mag. (6) **17**. 321 bis 325.

Digitized by Google

zentimeters an Thorium von derselben Größenordnung wie der an Uran, so daß das Thorium auf das Wärmegleichgewicht der Erde denselben Einfluß etwa hat wie das Uran.

A. Gockel[1] findet in Freiburg 38 bis 78 % der auf einem Draht angesammelten Aktivität als von Thorium herrührend; am Rothorn war dieser Wert etwas kleiner, und am Fuß des Matterhorns betrug er nur 3 bis 10 %. — In Gemeinschaft mit Th. Wulf[2] hat der gleiche Vf. Beobachtungen der „durchdringenden Strahlung" angestellt. Ein Einfluß der Höhe des Beobachtungsortes ließ sich hierbei nicht erkennen; es scheint, daß die fragliche Strahlung vom Boden ausgeht.

G. Costanzo[3] findet bei Unterss. der „Radioaktivität des Natriums" keinen Anhalt für die Existenz einer Emanation.

Allgemeines über Radioaktivität; „Radioaktivität" bei anderen Stoffen.

W. W. Strong[4] hat eine Reihe zum Teil älterer Präparate von seltenen Elementen nach der photographischen Methode auf ihre Radioaktivität untersucht. Nach 110 Tagen wurden keinerlei Einwirkungen beobachtet bei Präparaten von Wolfram, Tantal, Molybdän, Niob, Gadolinium, Vanadin, Cer, Neodym, Praseodym, Ruthenium, Iridium. Erbiumchlorid schwärzte die Platte sehr stark, das Präparat wurde aber auf eine radioaktive Verunreinigung nicht untersucht. Kalium- und Rubidiumsalze zeigten eine Einwirkung von wechselnder Stärke. — Auch N. Campbell[5] bestätigt die Aktivität von Rubidiumsalzen. Die Strahlen haben ein sehr viel geringeres Durchdringungsvermögen als die des Kaliums. Die spez. Aktivität des Rubidiums ist wenigstens siebenmal so groß wie die des Kaliums. Vgl. auch E. H. Büchner.[6] — Die Absorption der Strahlen des Kaliums durch Zinnfolien erfolgt nach E. Henriot[7] im wesentlichen nach einem Exponentialgesetz. Derselbe Vf. hat in Gemeinschaft mit G. Varon[8] vergebens versucht ein radioaktives Element aus Kaliumsalzen zu isolieren. Die Strahlen verhalten sich im Magnetfeld wie β-Strahlen.

1) Arch. de Genève **27**. 248 bis 255.
2) Physik. Z. **9**. 907 bis 911.
3) Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **6**. 7 bis 11.
4) Phys. Rev. **29**. 170 bis 173.
5) Cambr. Proc. **15**. 11 bis 12.
6) Versl. K. Ak. van Wet. **18**. 91 bis 94.
7) Cr. r. **148**. 910 bis 912.
8) Ib. **149**. 30 bis 32.

Digitized by Google

Bei der Unters. aktiver Zirkonpräparate konnte A. Gockel[1] feststellen, daß die Aktivität mit zunehmender Reinheit der Präparate abnimmt. Die Unters. natürlicher Zirkonerde machte die Anwesenheit von Thorium sehr wahrscheinlich. Vgl. auch E. Ebler: Über pseudoradioaktive Substanzen[2] und M. Levin und R. Ruer: Zur Kenntnis der Radioaktivität der gewöhnlichen Materie.[3] In der zuletzt genannten Arbeit wird untersucht, welche Elemente des periodischen Systems eine β- oder γ-Strahlung aussenden. Die benutzte photographische Methode ist so empfindlich, daß eine Aktivität von 10^{-6} der β-Aktivität des Urans noch nachweisbar ist. Sämtliche untersuchten Elemente mit Ausnahme der nachstehend angegebenen erwiesen sich als inaktiv. Stets aktiv zeigten sich alle Kalium- und Rubidiumsalze. Beryllpräparate zeigten Verunreinigung mit Radium. Präparate von Lanthan, Cer, Erbium, Neodym zeigten Abgabe einer rasch zerfallenden Emanation, die bei den stärker aktiven Präparaten mit Thoremanation indentifiziert werden konnte. Antimonsäure, Niobsäure, Tantalsäure zeigten Einwirkung auf die photographische Platte; ob Verunreinigung mit K, Ra oder Th vorlag, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Vorkommen der radioaktiven Stoffe. — Die Verteilung des Thoriums auf der Erdoberfläche untersucht J. Joly[4] in zwei Arbeiten. Danach ist Thorium als ein allgemein verbreiteter Bestandteil der Erdoberfläche anzusehen, denn es findet sich in leicht nachweisbaren Mengen (von der Größenordnung 10^{-5} g) in allen Gesteinen des Gotthardtunnels, vulkanischen Gesteinen versch. Alters und versch. Herkunft, im Seewasser und in den Ozeanablagerungen. Aus entsprechenden Unterss. schließt A. Blanc[5], daß das Thorium die gleiche oder wahrscheinlich eine wichtigere Rolle als das Radium bei der Radioaktivität der Erdkruste spielt.

Für den Radiumgehalt des Seewassers findet A. S. Eve[6] $9 \cdot 10^{-16}$ g in 1 g Seewasser, J. Joly[7] einen etwa 17 mal so großen Wert. Eine Erklärung für den Radiumgehalt des Seewassers wird in der Annahme gesucht, daß vertikale Wasserströmungen das Radium vom Meeresboden an die Oberfläche schaffen.

---

1) Chem. Z. **1909**. Nr. 126; Chem. Z. **33**. 1121.
2) Z. f. angew. Chem. **22**. 1633 bis 1635.
3) Physik. Z. **10**. 576 bis 579.
4) Phil. Mag. **17**. 760 bis 765; **18**. 140 bis 145.
5) Rend R. Accad. dei Linc. (5) **18**. I, 241 bis 246.
6) Phil. Mag. **18**. 102 bis 107.
7) Ib. **18**. 396 bis 407.

Digitized by Google

Die Radioaktivität von Quellwässern behandeln die Arbeiten von C. Schiffer und M. Weidig[1]: Radioaktive Wässer in Sachsen, F. Henrich[2]: Über die Radioaktivität des Wassers der Thermalquellen von Wiesbaden, F. Henrich[3]: Über die Radioaktivität der Gase der Wiesbadener Thermalquellen, E. Ebler[4]: Über die Radioaktivität der Mineralquellen.

Über die radioaktiven Stoffe der Erdatm. ist von G. A. Blanc[5] ein Bericht erschienen. Weiter liegen ausgedehnte Unterss. vor von K. Kurz[6]: Radium, Thorium und Aktinium in der Atm. und ihre Bedeutung für die atmosphärische Elektrizität, von H. Ebert und K. Kurz[7]: Registrierung der luftelektrischen Zerstreuung in unmittelbarer Nähe des Erdbodens, L. Endrös[8]: Messungen und Registrierungen der dem Erdboden entquellenden Emanationsmengen.

J. Joly[9] hat Lavasorten versch. Herkunft auf ihren Gehalt an Radium und Thorium untersucht. Der mittlere Radiumgehalt der Lava des Vesuvs beträgt $12{,}3 \cdot 10^{-12}$ g per Gramm. — Aus einem Granit aus Cornwall und einem Gneis von den Hebriden konnten durch J. W. Waters[10] die Mineralien, welche die radioaktiven Substanzen enthielten, durch Schlämmverfahren oder magnetische Aufbereitung gewonnen werden. Die Radioaktivität fand sich in schweren, schwach magnetischen oder unmagnetischen Mineralien konz., und zwar bestanden diese aus Anabas oder Rutil und Zirkon.

Geologisches. — R. J. Strutt hat den Versuch gemacht, in mehreren Arbeiten das Alter von Gesteinen auf Grund ihres Heliumgehaltes abzuschätzen. Er hat die in einer Thorianitprobe aufgespeicherte Heliummenge bestimmt[11] und zweitens gemessen, mit welcher Gschw. das Helium in demselben Material jetzt entsteht. Danach müßte der Thorianit mindestens 240 Millionen Jahre alt sein. Die Zeit des Eozäns[12] muß nach ähnlichen Überlegungen etwa 30 Millionen Jahre

1) Freiberg 1909. 130 S.
2) Z. anorg. Chem. **65**. 117 bis 135.
3) Z. f. Elektroch. **15**. 751 bis 757.
4) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **11**. 526 bis 543.
5) Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **6**. 502 bis 571.
6) Abh. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Math.-phys. Kl. **25**. 1. Abh. 56 S.
7) Ib. **25**. 2. Abh. 68 S.
8) Diss. d. Münch. Techn. Hochschule. 64 S.
9) Phil. Mag. **18**. 577 bis 586.
10) Ib. **18**. 677 bis 679.
11) Nat. **80**. 308.
12) Proc. R. Soc. **83**. 96 bis 99.

Digitized by Google

zurückliegen. In zwei weiteren Arbeiten vervollständigt der Vf. diese Angaben.[1]

Pleochroitische Höfe werden in der Regel von den Mineralien Zirkon, Orthit, Epidot und Apatit hervorgebracht. Da diese Mineralien wahrscheinlich alle Thorium enthalten, so ist nach Ansicht von F. P. Mennell[2] anzunehmen, daß die Radioaktivität dieser Mineralien, die die Ursache des Pleochroismus sein soll, auf die Anwesenheit des Thoriums zurückzuführen ist.

Erklärungsversuche. — Versuche einer Erklärung auch von radioaktiven Vorgängen bringt ein Buch von Le Bon: Die Entw. der Materie.[3]

Weitere Erklärungsversuche sind unternommen worden von D. Strömholm und The Svedberg[4] in zwei Arbeiten. Als Hilfsmittel benutzen die Vff. die Isomorphie. Eine Lsg. von Th-X wurde in sechs gleiche Teile geteilt und jeder dieser Teile mit einem Salz versetzt, das sich beim Erwärmen löste und dann beim Abkühlen zum Teil wieder ausschied. Von den untersuchten Salzen: $Ba(NO_3)_2$, $BaCl_2aq$, $Pb(NO_3)_2$, KNO_3, $Bi(NO_3)_2$ und Lanthanammoniumnitrat nehmen die ersten drei eine erhebliche Aktivität an, die von Th-X herrührt, die letzten drei nicht. Hieraus schließen die Vff., daß Th-X mit Ba und Pb isomorph ist. Aus Fällungsrkk. schließen die Vff. dann weiter, daß Th-X zur Gruppe der alkalischen Erdmetalle gerechnet werden muß. Entsprechende Versuche in der Aktiniumreihe zeigten Akt-X isomorph mit Ba und Pb; nach Fällungsrkk. muß auch Akt-X zur Gruppe der alkalischen Erden gerechnet werden.

Um die radioaktiven Elemente in das periodische System einzuordnen, macht A. I. Cameron[5] folgende Annahmen. 1. Es soll möglich sein, daß zwei oder mehr Elemente von nahezu gleichem Atomgewicht denselben Platz in der Tafel des periodischen Systems einnehmen. 2. Bei der Aussendung einer α-Partikel entsteht ein Element, welches den nächst niedrigen Platz einnimmt. 3. Bei Aussendung einer β-Partikel oder bei einer strahlenlosen Umwandlung rückt das neu entstandene Element einen Platz tiefer oder behält seinen Platz bei. Vf. stellt dann die aus diesen Annahmen folgenden Ergebnisse in einer Elemententafel zusammen.

---

1) Nat. **81**. 158; Proc. R. Soc. **83**. 298 bis 301.
2) Nat. **82**. 68 bis 69.
3) Übersetzt von M. Iklé. 295, 4,80 ℳ, Leipzig, J. A. Barth.
4) Z. anorg. Chem. **61**. 338 bis 346; **63**. 197 bis 206.
5) Nat. **82**. 67 bis 68.

Digitized by Google

XIII. Kolloide.

Arbeiten allgemeinen Inhalts, betreffend Theorie und Systematik der Kolloide.

Es gibt zwei Theorien über die Natur der Hydrosole, die erste, die physik., nimmt suspendierte Teilchen an, welche von einer elektrischen Doppelschicht umgeben sind, die zweite, die chem., welcher Jacques Duclaux beistimmt, betrachtet den in einem Hydrosol befindlichen kolloiden Stoff als einen Elektrolyten mit einem sehr großen mehrwertigen Ion und gewöhnlichen diesem entgegengesetzt geladenen Ionen. Diese Anschauung dürfte wohl jetzt allgemein anerkannt werden und ist von Jordis begründet worden. Dieselbe führt Duclaux[1] zur Entw. einer Formel für die Berechnung des osmotischen Druckes und der spez. Leitf. der Micellen, wie er die Teilchen des Hydrosoles samt allen zu ihnen gehörigen Ionen nennt. Mit Hilfe eines eigens für diesen Zweck konstruierten Überführungsapp. mißt er dann die Bew. der Teilchen, eine Größe, die in seiner Formel zur Berechnung des osmotischen Druckes enthalten ist. Die Berechnung ergibt für alle untersuchten Hydrosole im Durchschnitt das Doppelte des wirklich gemessenen osmotischen Druckes. Die spez. Leitf. der Micellen wächst schneller als die Konz. derselben. Dann sucht er den Diss-grad der Micelle zu bestimmen und findet ihn von derselben Größenordnung wie den von Elektrolyten. Aber man hat es in einem Hydrosole mit einem Gemische zweier Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion zu tun; denn die intermicellare Fl. enthält einen Elektrolyten, der mit der Micelle ein gemeinschaftliches Ion besitzt. Auch hiervon versucht der Vf. sich quantitativ Rechenschaft zu geben. Die gefundenen Zahlen verwendet er zur Berechnung der absoluten Größe der Micellen.

G. Malfitano[2] stellt seine von den Duclauxschen abweichenden Ansichten über den Zustand von Hydrosolen zusammen und meint mit Recht, daß auch die Duclauxschen Versuche durch seine Theorie ihre Erklärung finden. Das Kolloid verhält sich nach ihm wie ein schwacher Elektrolyt in Ggw. eines anderen Elektrolyten. Beide beeinflussen gegenseitig ihre Diss. Hiernach besitzt zwar die Micelle eine eigene Leitf. und einen eigenen osmotischen Druck, aber man kann sie nicht direkt bestimmen, wenn man auch die entsprechenden Werte für das Gesamthydrosol und für die intermicellare Fl. bestimmt hat.

---

1) J. chim.-phys. **7**. 405 bis 446.
2) C. r. **148**. 1045 bis 1047.

Digitized by Google

Eine umfangreiche Abhandlung von P. P. von Weimarn, Zur Lehre von den Zuständen der Materie (zweiter Teil)[1] beschäftigt sich mit den allgemeinen Bedingungen zur Erreichung des kolloiden Zustandes eines beliebigen Stoffes.

Zur Darst. von Solen von $BaSO_4$ kann man erstens die Methode anwenden, daß man die Anzahl der Kristallisationszentren stark erhöht; das ist durch Erhöhung der Zähigkeit des Mediums zu erreichen. Dieselbe Wirkung hat aber auch eine Erhöhung des Assoziationsgrades des Rk-komponenten. Die Bedingungen für die Darst. von Solen beliebiger Körper sind folgende: Das Medium muß eine möglichst geringe lösende Wirkung auf den als Sol darzustellenden Stoff haben, die Bildungsgschw. desselben muß sehr groß sein und die Konzz. der reagierenden Lsgg. müssen zwischen ganz bestimmten Grenzen liegen. Umgekehrt kann man aber auch typische Kolloide in Form von Kristallen erhalten, wenn man die Methode der langsamen Vereinigung von außerordentlich verd. Lsgg. oder die der künstlichen Lsl-erhöhung benutzt. Diese Methoden wendet der Vf. beispielsweise auf die Darst. kristallinischen Al_2O_3 an. Die Bedingungen für das Zustandekommen einer Peptisation, d. h. des Überganges eines Geles in ein Sol, formuliert der Vf. folgendermaßen: Die feste kristallinische Substanz muß aus Kriställchen von so kleinen Dimensionen bestehen, daß die physik. und chem. Eigenschaften schon Funktionen der Größe des kristallinischen Kornes sind. Die peptisierende Substanz muß in genügend hoher Konz. eine llsl. Verb. mit der zu peptisierenden Substanz ergeben, in genügend kleiner Konz. des Peptisators darf dieselbe aber nicht sich bilden. Das Medium, in dem der Peptisationsprozeß vor sich gehen soll, darf bei Abwesenheit des Peptisators die zu peptisierende Substanz praktisch gar nicht lösen. Die quantitativen Unterss. Lottermosers und Rothes über die Peptisation von AgJ durch KJ betrachtet der Vf. als Beweis für diese Sätze. Als Beweis für die Kristallinität der Teilchen im Al_2O_3-Sol führt er dann die Versuche an, daß eine Lsg. von Al_2O_3 in konz. wäss. NH_3 bei sehr langsamem Verdunsten des NH_3 deutliche Mikrokristalle gibt, während bei schnellem Verdunsten desselben ein flockig-gallertiger Niederschlag entsteht. Auch an anderen Substanzen machte der Vf. analoge Beobachtungen. Er stellt eine Tabelle aller derjenigen Körper auf, an denen er seine Versuche durchführte. Nur dann kann man sicher sein, daß kleine Kriställchen

1) Z. Koll. **4**. 27 bis 38, 123 bis 139, 198 bis 202, 252 bis 256, 315 bis 317; **5**. 62 bis 68, 117 bis 120, 150 bis 159, 212 bis 221.

Digitized by Google

entstehen, wenn $V \cdot C =$ konst. ist, wo V die Volumina und C die Konzz. der reagierenden Lsgg. bedeutet. Dann bespricht der Vf. die physik. und chem. Eigenschaften fester und flüssiger Phasen und betrachtet sie als Funktionen der Korngröße derselben. Die Bezeichnungen Kolloid- und unbestimmte Verbb. will er durch den Ausdruck Kapillarverbb. ersetzt wissen und bespricht den Rk-verlauf in sehr konz., stark assoziierten Lsgg. Es besteht zwischen einer feinsten Suspension irgendeiner festen kristallinischen Substanz und der Lsg. kein qualitativer kinetischer Unterscheid. Vom Standpunkte der Phasenlehre jedoch bestehen zwischen einer Suspension und einer ungesättigten Lsg. beträchtliche Unterschiede: Die feinsten kristallinischen Massen versch. Größe, die sich im suspendierten Zustande befinden, werden früher oder später sich vereinigen und sich zu deutlichen Mikrokristallen umkristallisieren, während Moleküle und Molekularkomplexe, die sich in einer ungesättigten Lsg. befinden, sich niemals zu größeren Kristallen umkristallisieren werden. Selbst aus den Hydrosolen des Silbers scheiden sich Teilchen aus, die kristallinisch sind. Er belegt dies durch Mikrophotogramme. Der Vf. betrachtet dies als Bestätigung seiner aufgestellten Sätze. Sodann teilt er ausführlich seine Beobachtungen über die Einwirkung von Säuren, Basen und Salzen auf das Silbersol mit, die sich mit denen früherer Forscher decken, aber noch umfassender als letztere sind. Es geht daraus hervor, daß metallisches Ag, welches sich im Zustande einer äußerst feinen Zerteilung befindet, solche Rkk. eingehen kann, die beim grobzerteilten Ag entweder praktisch gar nicht oder doch nur mit außerordentlicher Langsamkeit vor sich gehen, dabei spielt der Luftsauerstoff eine sehr wichtige Rolle. Die Gschw. und der Charakter des Rk-verlaufes zwischen mol-heterogenen und aggregiert-heterogenen Systemen verändert sich mit außerordentlicher Stetigkeit. Der Unterschied zwischen den Rk-fähigkeiten einer sehr fein verteilten kristallinischen Substanz und derselben Substanz im wahrhaft gelösten Zustand ist dabei bedeutend geringer als der Rk-fähigkeitsunterschied großer Kristalle und derselben Substanz in äußerst fein verteiltem Zustande. Unbestimmte chem. Verbb. gibt es nicht, das sind nur feine Gemische mehrerer den stöchiometrischen Gesetzen gehorchender Verbb. Sie befinden sich in Form kleinster Molaggregate meist im Zustande noch unvollendeter chem. Umwandlungen. Dann verbreitet sich der Vf. über den Rk-verlauf zwischen kristallinischen Pulvern und wahren Lsgg. und schließt aus diesen Erörterungen, daß jeder beliebige Körper, abhängig von den Rk-bedingungen, die verschiedenartigsten, u. a. zellenförmige, Gebilde

Digitized by Google

liefern kann. Dann geht er nochmals auf die Adsorptionssysteme ein und betont, daß kein Grund vorhanden sei, die Adsorptionssysteme als besondere unbestimmte chem. Verbb. zu betrachten. Dann überträgt er seine Gesetze der Solbildung auf die Bildung fester und flüssiger Nebel, endlich sucht er experimentell zu beweisen, daß übersättigte Lsgg. slsl. Körper als Verb-glieder zwischen wahren Lsgg. und Solen anzusehen sind.

Des weiteren schlägt P. P. von Weimarn[1] zur Systematik der dispersen Systeme eine neue Nomenklatur vor. Nach einigen Auseinandersetzungen mit Wo. Ostwald wegen der Nomenklatur disperser Systeme stellt der Vf. eine neue Systematik auf, in der als Unterabteilungen der dispersen Systeme die Bezeichnungen Dispersionen für gröbere Zerteilungen, Disperside für wahre Lsgg. mit den Unterabteilungen Suspenside und Emulside und Dispersoide für kolloide Lsgg. gebraucht werden. Die Bezeichnung „Kolloide“ sollte auch nicht aus historischen Rücksichten beibehalten werden. Der Ref. hält die Einführung einer solchen komplizierten Nomenklatur nicht für glücklich. Selbst derjenige, der speziell im Gebiete der Kolloide arbeitet, wird Mühe haben, sich alle diese Bezeichnungen so einzuprägen, daß eine Verwechselung ausgeschlossen ist. Für den Fernerstehenden sind dieselben aber schlechterdings ohne nähere Erklärung unverständlich. Der Ref. glaubt deshalb nicht, daß diese neue Nomenklatur Aussicht auf Einbürgerung hat.

Brownsche Bewegung, kinetische Theorie.[2]

Die kinetische Theorie fordert, daß die Teilchen einer Suspension ebenso wie die Moleküle eines Gases außer einer Translationsbewegung auch eine drehende Bewegung besitzen. Die von Einstein für diese Drehbewegung aufgestellte Formel lautet: $\alpha^2 = \tau \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi\zeta a^3}$, wo α^2 das mittlere Quadrat der Drehbewegung in der Zeit τ bezogen auf eine willkürliche Axe, R die Gaskonst., T die absolute Temp., N die Avogadrosche Konst., ζ die Viskosität des Mediums, a der Radius eines Teilchens bedeutet. Für gewöhnlich wird die Drehbewegung nicht wahrgenommen. Perrin[3] hat sich deshalb eine Suspension von besonders großen Teilchen hergestellt, indem er ganz langsam Wasser zu einer alkoholischen Lsg. von Mastix oder Gummigutt zutropfen ließ. Es entstehen durchsichtige Kugeln von ca. 13 μ

1) Z. Koll. **5**. 44 bis 46.
2) Vgl. Jahrb. Elch. **16**. 261 (1909).
3) C. r. **149**. 549 bis 551.

Digitized by Google

Durchmesser, die an manchen Stellen Unregelmäßigkeiten im Innern besitzen, welche vorzüglich als Marken zur Beobachtung der Drehbewegung dienen. Gewöhnlich. setzen sich aber diese großen Teilchen ab und lagern sich durch mancherlei Einflüsse zu Gruppen zusammen, die wie Weintrauben oder Kugelhaufen aussehen. Durch eine 27proz. Harnstofflsg. ist es aber möglich, einige davon zu suspendieren. An diesen konnte Perrin zunächst die Einsteinsche Formel für die Translatationsbewegung verifizieren. Er fand 2,35 μ für die mittlere horizontale Verschiebung bei einem Durchmesser der Teilchen von 11,5 μ anstatt der berechneten 2,50 μ. N wurde zu $65 \cdot 10^{22}$ anstatt $70{,}5 \cdot 10^{22}$ ermittelt. Als er diesen Wert für N einsetzte in die oben angeführte Formel, ergab sich für $\sqrt{\alpha^2}$ der Wert 14°, während experimentell 14,5° gefunden wurde.

An einer Gummiguttsuspension mit möglichst gleich großen Teilchen hatte Perrin ultramikroskopisch die Konz-verteilung in versch. Höhen bestimmt. Es hatte sich gezeigt, daß diese Verteilung genau nach demselben Gesetze stattfindet, wie die Dichteverteilung eines Gases unter der Wirkung der Erdanziehung. Dieses Gesetz läßt sich folgendermaßen formulieren: $\log \frac{n_0}{n} = \frac{N}{RT} v (\Delta - \delta) g h$, wo n und n_0 die Teilchenkonzz. in zwei Niveaus vom Höhenunterschied h, v das Vol. eines Teilchens, $\Delta - \delta$ die scheinbare Dichte, d. h. der Überschuß der wahren Dichte über die Dichte der Fl., N die Avogadrosche Konst., d. h. die in einem Grammol enthaltene wirkliche Molekülanzahl, R die Gaskonst., T die absolute Temp. und g die Beschleunigung durch die Erdanziehung bedeutet. Aus den Beobachtungen an der Gummiguttsuspension hatte Perrin N zu $70{,}5 \cdot 10^{22}$ berechnet. Die Einsteinsche Formel $\xi^2 = \tau \frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{3 \pi \alpha \zeta}$ wurde ebenfalls, und zwar durch Registrierung der Brownschen Bewegung bestätigt. Hier bedeutet ξ^2 das mittlere Quadrat der Projektionen der in der Zeit τ stattfindenden Lageänderungen eines Teilchens vom Radius α in einer Fl. mit der Viskosität ζ. Aus dieser Formel ergab sich für N der Wert $70 \cdot 10^{22}$. Neuerdings haben nun Perrin und Dabrowski[1] die gleichen Beobachtungen an einer Mastixsuspension angestellt und haben hier für N den Wert $70 \cdot 10^{22}$ errechnet. Sie halten nach ihren Gesamtbestimmungen den Wert $70{,}5 \cdot 10^{22}$ für den wahrscheinlichsten für N und für die Ladung des Elektrons $e = 4{,}1 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten.

1) C. r. 149. 477 bis 479.

Digitized by Google

Die Kinematographie, welche von V. Henri zuerst in Verb. mit dem Ultramikroskop angewendet worden ist, wurde neuerdings von Comandon[1] für biologische Zwecke verwertet. Man kann auf diese Weise Teilchen zählen, deren Bewegung so schnell ist, daß sie auf gewöhnlichem Wege nicht zu zählen sind. Das trifft z. B. für die sogenannten Hämokonien zu. Der Vf. fand, daß ihre Zahl bei reichlichem Fettgenuß im Blute stark zunimmt. Hühnerblut enthält für gewöhnlich 0,72 Hämokonien auf ein rotes Blutkörperchen, nach Fütterung mit ölhaltigem Samen dagegen 12,5 Hämokonien. Die beigegebenen Photographien zeigen auch deutlich die Anwesenheit von Spirocheten bzw. Trypanosomen.

Zur Messung der Brownschen Bewegung fester Teilchen (Tabaksrauch) in Gasen hat de Broglie[2] eine photographische Methode ausgearbeitet. Er hat die bei seitlicher Beleuchtung durch die Teilchen abgebeugten Strahlen mikrophotographisch aufgenommen. Es entstehen durch Kombination der Brownschen Bewegung mit einer Gesamtbewegung sämtlicher Teilchen sinusähnliche Kurven, deren Amplituden auf irgendeine Axe senkrecht zur Gesamtbewegung der Teilchen projiziert und unter Berücksichtigung der Vergrößerung ausgemessen werden. Das Mittel aus allen Projektionen gibt dann die mittlere Abweichung von der Ruhelage Δ. Nach der Einsteinschen Formel $a = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta\Delta^2}$, wo η die Viskosität des Mediums ist, kann man aus Δ den Radius a eines Teilchens berechnen. Bei einem Tabaksrauch wurde $a = 4{,}9 \cdot 10^{-6}$ gefunden. Ferner kann man nach der Stokesschen Formel $e = 6\pi a\eta v$, wo v die Gschw. eines Teilchens in einem elektrischen Felde von der Größe 1 bedeutet, die elektrische Ladung dieses Teichens in dem genannten elektrischen Felde berechnen. e ergab sich $= 4{,}5 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten.

Mit Brizard hat dann de Broglie[3] die Ladungen von ganz versch. Teilchen in einem Gasraum im elektrischen Felde mit Hilfe seiner ultramikroskopischen Methode ermittelt. Es können versch. Teilchen in ein und demselben Gasraume unter Umständen sogar entgegengesetzten Ladungssinn besitzen.

Osmotischer Druck, Molekulargewichte von Hydrosolen, Löslichkeit, Haftdruck.

Durch van't Hoff wissen wir, daß zwischen osmotischem Druck und der Herabsetzung des Gefrierpunktes einer Lsg. gegen

1) C. r. **149**. 938 bis 941. 2) Ib. **148**. 1163 bis 1164 u. 1315 bis 1318.
3) Ib. **148**. 1457 bis 1458.

Digitized by Google

den des reinen Lsg-mittels eine bestimmte Beziehung besteht. Diese Beziehung sucht Jacques Duclaux[1] auch bei Hydrosolen zu erkennen und findet sie annähernd für das Eisenoxydsol bestätigt. Man kann dieselbe aber natürlich nur auffinden für Hydrosole mit beträchtlichem osmotischem Druck, weil sonst die Gefrierpunktserniedrigung unter die Fehlergrenzen des Versuches fällt. Aber die gemachte Beobachtung gilt dem Vf. doch als eine erwünschte Bestätigung seiner Ansicht, daß Hydrosole gar nicht eine so ganz besondere Erscheinungsform der Materie sind, sondern daß man auch hier von Molekülen und Mol-gewicht sprechen darf.

Es ist schon öfters versucht worden, Mol-gewichte von kolloidgelösten Stoffen durch Anwendung osmotischer Methoden zu bestimmen. Meist haben sich bei diesen Unterss. sehr große Mol-gewichte ergeben, aber man hat kein besonderes Augenmerk auf die Reinheit der Substanzen namentlich von Elektrolyten gehabt. Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, hat nun Bayliss[2] einen Stoff von bekannter Zus., das Kongorot, gewählt und hat die osmotische Steighöhe gegen Wasser gemessen, welches zur möglichsten Entfernung der Elektrolyte aus dem Farbstoffe sehr häufig erneuert wurde und einen besonders hohen Grad von Reinheit besaß. Die blaue Farbstoffsäure ergab bei diesen Versuchen einen geringen osmotischen Druck, welcher auf das Vorhandensein von Aggregaten zu ca. 20 Einzelmolekülen hinweist. Damit stimmt die ultramikroskopische Beobachtung der Lsg., die eine große Zahl von Einzelteilchen von ziemlich einheitlicher Größe zeigt. Wird dann das Außenwasser alkalisch gemacht und später wieder durch reines Wasser ersetzt, so erhält man schließlich einen osmotischen Druck, der ziemlich, wenn auch nicht ganz, dem einfachen Mol-gewicht des Kongorotsalzes entspricht. Die rote Lsg. zeigt im Ultramikroskop außer einigen sehr großen Teichen nur einen unauflösbaren, sehr schwachen Lichtkegel. Salze erniedrigen sofort den osmotischen Druck, erhöhen die Teilchengröße, d. h. bewirken eine Assoziation der Moleküle. Kongorot ist ein neg. Kolloid, wird demnach besonders stark gefällt von Salzen mit mehrwertigen Kationen, ebenso gibt es mit pos. Hydrosolen Fällungen. Schutzkolloide schützen auch Kongorot vor der Fällung, z. B. durch $CaCl_2$, aber doch wird beim Zusatz von $CaCl_2$ der osmotische Druck erniedrigt, so daß man annehmen muß, daß sich Komplexe bilden. Das bestätigt auch der ultramikroskopische Befund.

1) C. r. **148**. 714 bis 716.
2) Proc. Lond. R. Soc. **81**. B, 269 bis 286.

Digitized by Google

Es ist bereits nachgewiesen worden und auch theoretisch vorauszusehen, daß die Lsl. eines festen Stoffes von der Korngröße desselben abhängig ist, wenn man unter eine gewisse Minimalgröße derselben herabgeht. Pawlow[1] hat nun ebenfalls zunächst theoretisch gefolgert, daß auch der Schmelzpunkt von der Korngröße abhängt, derart, daß kleine Körner tiefer schmelzen als größere. Diese theoretische Folgerung hat er aber auch experimentell bestätigen können. Es ist demnach nachgewiesen worden, daß die Körner versch. Größe auch versch. Mengen freier Energie besitzen. Aus der Tatsache der versch. Schmelzpunkte von Körnern versch. Oberflächenmodifikation folgt aber gleichzeitig, daß eine Überhitzung fester Körper möglich ist.

Im Zusammenhange mit den Svedbergschen Arbeiten über kolloiden Schwefel erinnert Karl Drucker[2] an Arbeiten von Stas über die Lsl. des Chlor- und Bromsilbers. Stas unterscheidet vier versch. Formen des AgCl: 1. gélatineux, 2. caséeux, floconeux, 3. pulvérulent, 4. grénu, écallieux, cristallin, fondu. Das gewöhnlich bei der Fällung auftretende ist das käsige AgCl, das gelatinierte AgCl tritt nur als Übergangsstufe zu jenem auf und ist unbeständig. Stas hat für jede Stufe, mit Ausnahme der ersten, eine bestimmte Lsl. ermitteln können. Diese nimmt von 1 bis 4 stark ab (bei gleicher Temp.). Wenn die Umwandlungsgschw. so klein ist, daß die einzelnen Zustände thermodynamisch definiert sind, so lassen sich die Erscheinungen darstellen wie die Temp-Mischbarkeitskurve zweier Fll., an die Stelle der Temp. tritt dann der Dispersionsgrad des AgCl. Die Erscheinungen wiederholen sich sicher auch an anderen Stoffen.

Mit der Frage, ob eine Ausdehnung des Begriffes Lsl. auf die Kolloide möglich ist, beschäftigt sich eine Abhandlung Duclauxs.[3] Im allgemeinen kann man den Begriff Lsl. auf Kolloide nicht anwenden. Wenn man aber eine semipermeable Membran anwendet, die das Kolloid nicht durchläßt, und mit einem Drucke, der oberhalb des osmotischen Druckes der Micellen liegt, filtriert, so konz. sich das Kolloid nur bis zu einer Grenze, dann fällt es aus. Diese Grenze kann man als Lsl. des Kolloides bezeichnen, und der Druck, welcher bei dieser Grenze herrscht, ist der Maximaldruck. Danach haben die Kolloide sehr versch. Lsl. und infolgedessen ist auch der Maximaldruck sehr versch. Alle Einflüsse, die geeignet sind, eine Koagulation des Kolloides herbeizuführen, vermindern die Lsl. und den Maximaldruck. Es sind dies eben Eigenschaften der Micelle.

1) Z. physik. Chem. **65**. 1 bis 35 u. 545 bis 548; Jahrb. Elch. **15**. 266 (1908).
2) Z. Koll. **4**. 216 bis 219.
3) C. r. **148**. 295 bis 297.

Digitized by Google

Von J. Traube[1] wird ein neuer Begriff, der des Haftdruckes, eingeführt. Er meint, daß die osmotische und elektrolytische Theorie nur den Kapazitätsfaktor, d. h. die Anzahl der gelösten Teilchen, nicht dagegen den Intensitätsfaktor, d. i. den Druck, mit dem die gelösten Stoffe im System der Lsg. haften, berücksichtigt hätten. Diesen Intensitätsfaktor nennt er Haftdruck. Danach gibt der Vf. dem Gibbsschen Gesetze, nach dem Stoffe, die die Oberflächenspannung eines Lsg-mittels erniedrigen, das Bestreben haben, sich an der Oberfläche anzureichern, die Form: Je mehr ein Stoff die Oberflächenspannung eines Lsg-mittels verringert oder vergrößert, um so geringer oder größer ist sein Haftdruck. Durch Vergleich seiner Messungen der Kapillaritätskonstt. mit Overtons Messungen der osmotischen Vorgänge kommt der Vf. zu dem Schluß, daß nicht der osmotische Druck, sondern die Differenz der Oberflächenspannungen die treibende Kraft der Osmose ist. Da aber diese Differenz ein Maß des Haftdruckes ist, so ist dieser das treibende Agens. Die ausgedehnten Messungen von Kapillaritätskonstt. haben den Vf. trotz der relativ geringen Unterschiede der Oberflächenspannung wäss. Salzlsgg. zur Aufstellung der folgenden Haftdruckreihen für die bekannteren Ionen geführt:

$H^{\cdot} < Cs^{\cdot} < Rb^{\cdot} < NH_4^{\cdot} < Li$ (Hydratzustand) $< K < Na < Li$ (wasserfrei)

und $ClO_4' < CNS' < J'$, $ClO_3' < NO_3' < Cl'$,

$Br' < OH' < Tl' < SO_4'' < CO_3'' < MoO_4'' < WO_4''$.

Das ist aber nichts anderes als die bekannte lyotrope Reihe der Ionen. Mit Recht betont der Vf., daß es kaum eine Eigenschaft der Lsgg. gibt, bei der sich nicht diese Reihenfolge vollkommen oder angenähert geltend macht, und führt eine große Reihe von Beispielen als Belege an. Bei org. Stoffen sind die Haftdruckdifferenzen viel größer, als bei anorg. Elektrolyten. Es hat sich hier eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten ergeben. So zeigen die Verbb. von geringerer Oberflächenspannungserniedrigung in Wasser, also von größerem Haftdrucke, die größere Lsl. Verteilungsversuche von Stoffen zwischen Wasser und Benzol lehrten, daß erst dann, wenn der Haftdruck derselben in Wasser unter einen gewissen Schwellenwert sinkt, ein Eintritt des Stoffes in Benzol stattfindet. Äthylalkohol und Essigsäure, deren Haftdruck oberhalb dieses Schwellenwertes liegt, gehen vollständig in das Wasser über. Weiter haben wäss. Lsgg. flüchtiger org. Stoffe (von gleichem Siedepunkt) einen um so kleineren Dampfdruck, je größer ihr Haftdruck ist. Auch die Neutralisationswärmen von

1) Ber. 42. 86 bis 94.

Digitized by Google

Säuren stehen zu ihrem Haftdruck in gesetzmäßiger Beziehung, ebenso die Vol-größen org. Verbb. Die Kolloide haben den Haftdruck Null, eine Tatsache, die für ihr physiologisches usw. Verhalten von größter Bedeutung ist. Endlich stellt der Vf. den Satz auf, daß die Ionisation von Elektrolyten um so größer ist, je größer der Haftdruck zwischen Lsg-mittel und Gelöstem ist, daß also der Haftdruck die treibende Kraft der Ionisation sei.

Nach der Ansicht von J. Traube[1] versagt die osmotische Theorie in bezug auf die Gesetze der Lsl. und Lsl-beeinflussung. Führt man aber den Begriff des Haftdruckes ein, so ergibt sich das Gesetz, daß Stoffe von größerem Haftdruck in Wasser (Salze usw.) die Lsl. von Stoffen mit geringerem Haftdrucke (org. Stoffe usw.) vermindern. Die Lsl-verminderung ist um so größer, je größer die Haftdruckdifferenz der Stoffe ist. Diese Sätze belegt Traube mit einer großen Reihe von Beispielen aus eigenen und fremden Arbeiten. Von großem theoretischen und namentlich auch biologischen Interesse ist die aus ihnen gezogene Folgerung, daß eine gleich konz. Lsg. desselben Salzes zu beiden Seiten einer Membran nur dann im osmotischen Gleichgewicht ist, wenn nicht einseitig Stoffe zugegen sind, die den Haftdruck des Salzes vermindern.

Diffusion, Osmose, Elektroosmose, elektrische Wanderung.

Nach Einstein und v. Smoluchowski ist der Diffusionskoeff. $D = K \cdot \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta P}$, wo K eine Konst. (bei Einstein = 1, bei Smoluchowski $= \frac{64}{27}$), R die Gaskonst., T die absolute Temp., N die Anzahl Moleküle in einem Mol., η die Viskosität des Dispersionsmittels, P den Radius eines kugelförmig gedachten Teilchens bedeuten. Hat man versch. Teilchengrößen, aber gleiche Viskosität und gleiche Temp., so ist $\eta_1 = \eta_2$, $T_1 = T_2$ und man erhält $D_1 = K_1 \frac{1}{P_1}$ und $D_2 = K_2 \frac{1}{P_2}$, also $\frac{D_1}{D_2} = \frac{P_2}{P_1}$, d. h. die Diffusionskoefff. verhalten sich umgekehrt wie die Teilchengrößen. Die Richtigkeit dieses Satzes wurde nun von The Svedberg[2] experimentell sowohl bei der Diffusion von Goldsolen, die einmal nach Zsigmondy mit ätherischer Phosphorlsg., das andere Mal nach der Formaldehydmethode erhalten

1) Ber. **42**. 2185 bis 2188.
2) Z. physik. Chem. **67**. 105 bis 111.

Digitized by Google

wurden, durch Pergamentpapier, dann aber auch bei freier Diffusion geprüft. Sie wurde bestätigt gefunden. Dann berechnete aber The Svedberg aus dem Diffusionskoeff. P und fand dasselbe in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Werte, den Zsigmondy auf ultramikroskopischem Wege ermittelt hatte. Ja selbst für die Durchmesser der Moleküle versch. Gase fand Svedberg vorzügliche Übereinstimmung mit den nach der kinetischen Gastheorie berechneten Werten.

Burton[1] hatte die elektrische Ladung der Metallteilchen in einem Silberhydrosole aus der Gschw. ihrer Bewegung im elektrischen Potentialgefälle berechnet. Ferner hat er gezeigt, daß es möglich ist, die neg. Ladung der Teilchen durch systematischen Zusatz von Aluminiumsulfatlsg. aufzuheben und schließlich in eine pos. Ladung umzuwandeln. Er hatte dabei angenommen, daß das ganze in der Lsg. vorhandene Al sich an dieser Ladungsneutralisation beteiligt. Mc. C. Lewis[2] prüfte diese Berechnungen unter Anwendung der Stokesschen Formel für die Bewegung eines Teilchens in einer viskosen Fl. nach, und kommt einmal zu Werten ganz anderer Größenordnung für die Ladung eines Silberteilchens als Burton, findet dann, daß unmöglich das gesamte in Lsg. befindliche Al sich an der Ladungsentziehung beteiligt, sondern nur ein ganz kleiner Anteil, und kommt endlich zu dem Schlusse, daß nicht, wie Billiter[3] annimmt, ein Ion als Kondensationskern bei der Kolloidfällung auftritt, sondern daß umgekehrt wahrscheinlich die Kolloidteilchen als Verdichtungskerne den Ionen gegenüber wirken.

V. Henri hatte die Größe der Teilchen in Emulsionen zu 10^{-5} bis 10^{-4} bestimmt. Auch Mc. C. Lewis[4] fand diese Größe der Teilchen ($4 \cdot 10^{-5}$) in Öl-Wasser-Emulsionen, die er durch Schütteln von Mineralöl (2 ccm) mit destilliertem Wasser (100 ccm), durch Kochen von Öl mit Wasser, durch Eintropfen einer alkoholischen Öllsg. in Wasser erhielt. Auch das milchige Destillat, welches bei der Wasserdampfdestillation von Anilin entsteht, enthält Teilchen dieser Größenordnung. Die Teilchen solcher Emulsionen bewegen sich nach der Anode, und zwar (bei einer Potentialdifferenz von 230 Volt zwischen den Pt-Elektroden) mit einer Gschw. von $4{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm/sec. in einem Potentialgefälle von 1 Volt pro cm. Nach der Helmholtzschen Doppelschichttheorie kann man danach die

1) Z. Koll. **4**. 209 bis 211.
2) Phil. Mag. [4] **11**. 425; **12**. 472 (1906).
3) Z. physik. Chem. **45**. 307 (1903).
4) Z. Koll. **4**. 211 bis 212.

Digitized by Google

Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Wasser berechnen nach einer auch von Burton für Metallhydrosole angewendeten Formel $V = \frac{4\pi}{K} \cdot \frac{\eta \cdot v}{x}$, wo K die Dielektrizitätskonst. des Mediums, η dessen Viskosität, v die Gschw. der Teilchen in einem Potentialgefälle von x Einheiten pro cm bedeutet. V ergibt sich dann zu 0,05 Volt. Die Ladung e eines Teilchens ergibt sich aus dem Stokesschen Gesetze $e = \frac{6\pi\eta r v}{x}$, wo die Zeichen dieselbe Bedeutung haben und r der Radius eines Teilchens ist, zu $4{,}4 \cdot 10^{-7}$ elektrostatischen Einheiten. Die Werte sind von derselben Größenordnung, wie sie für kolloide Metalle gefunden worden ist.

Eine Membran, die man sich als ein Bündel feinster Kapillaren vorstellen kann, wird durch Gegenwart auch sehr geringer H'- bzw. OH'-Konzz. polarisiert. Dies gibt sich dadurch kund, daß hier die EMK einer Fl-kette beim Dazwischenschalten einer Membran erniedrigt wird, während dieselbe in neutraler Lsg. auch durch die Membran keine Veränderung erfährt. Es bildet sich eine EMK der Filtration aus. Diese wird ganz nach den Regeln Perrins über die Kontaktelektrisierung von mehrwertigen Ionen beeinflußt. Die Verhältnisse beweist Girard[1] an einer Reihe von Beispielen und leitet gleichzeitig theoretisch die hier waltenden Gesetzmäßigkeiten ab. Dieselben sind besonders wichtig für die lebende Zelle. Es kann durch die Polarisation die Diffusion beschleunigt oder verlangsamt werden, je nachdem ihr Potential in demselben Sinne wie das der Diffusion oder im entgegengesetzten Sinne wirkt. Vf. belegt auch dies mit einem Versuche der Diffusion von $MgCl_2$ durch Gelatine.

Weiter berechnet dann Girard[2] den Temp-einfluß auf diese EMK und findet, daß derselbe nicht etwa der absoluten Temp. proportional ist, sondern dem Gesetze der Änderung der Viskosität η folgt.

Bekanntlich kann Wasserstoff an Elektroden aus versch. Material nur mit einer vom Material abhängigen Überspannung gegenüber der an platiniertem Platin in Bläschenform entw. werden. Georg Möller[3] suchte diese Erscheinung mit der Kapillarspannung an der Grenze zwischen Gas und Elektrolyt in Verb. zu bringen und fand folgende Gesetzmäßigkeiten. Die Überspannungstemp-kurve besitzt bei allen Elektrodenmaterialien bei 5,3° ein Maximum. Dieser Über-

1) C. r. **148**. 1047 bis 1050.
2) Ib. **148**. 1186 bis 1189.
3) Z. physik. Chem. **65**. 226 bis 254; Jahrb. Elch. **15**. 420 (1908).

Digitized by Google

spannung gehen die Kapillarspannung und der Randwinkel der auf der Elektrode aufsitzenden Blase parallel. Die letztere Gesetzmäßigkeit wurde für verschiedenste Metalle mit versch. präparierter Oberfläche (gefettet, ungefettet, poliert) gefunden. Ferner wurde ermittelt, daß die Kurve der Abhängigkeit der Polarisation von dem Randwinkel dieselbe Form wie die Kapillarspannungsrandwinkelkurve besitzt. Sie besitzt ein Maximum für alle Metalle an derselben Stelle beim absoluten Potential Null, auch ist die Lage des Maximums unabhängig vom Elektrolyten. Das Maximum verschiebt sich nur mit zunehmender Komplexität des Elektrolyten.

In einer umfangreichen Abhandlung über Phasengrenzkräfte entw. Haber und Klemensiewicz[1] zunächst die Theorie der Kräfte, welche an den Grenzen elektrolytisch leitender Wasserphasen auftreten. Es ist dabei klar, daß die Kraft eine große Änderung erfahren muß, wenn zu der einen Phase von neutraler Rk. höchst geringe Mengen von Alkali bzw. Säuren zugebracht werden. Dadurch wird aber auch die Grenzflächenspannung sehr stark geändert, und man kann wohl verstehen, daß solche Änderungen z. B. im Muskel Bewegungen auslösen müssen. Diese Änderung der Phasengrenzkräfte haben die Vff. an der Grenze Glas/wäss. Lsg. und Toluol (Xylol, Chloroform usw.)/wäss. Lsg. gemessen und haben die bekannten bilogarithmischen Kurven in allen Fällen erhalten. Es ist sogar die Technik der Versuche so einfach, daß man die Messung an der Grenzfläche Glas/wäss. Lsg. als azidimetrisches Titrationsverfahren benutzen kann. Die Phasengrenzkraft verhält sich wie die Kraft an einer umkehrbaren Wasserstoff- bzw. Sauerstoffelektrode und ändert sich logarithmisch mit der Azidität bzw. Alkalinität.

Nach Art der Perrinschen Versuche über Kontaktelektrisierung hat Larguier des Bancels[2] die Ladung, die versch. Textilstoffe gegen Wasser und Elektrolytlsgg. annehmen, untersucht. In eine U-Röhre wird ein Stopfen des Stoffes in der Mitte als Membran angebracht, dann wird die Röhre mit der Lsg. gefüllt, eine gewisse Spannung angelegt und die in der Zeiteinheit durchgetretene Fl-menge bestimmt. Alle Stoffe, Baumwolle, Wolle und Seide, laden sich gegen Wasser neg., am stärksten Wolle. Alkalien und Salze mit mehrwertigen Anionen verstärken die Ladung, Säuren und Salze mit mehrwertigen Kationen vermindern sie, kehren sie eventuell um. Es sind dieselben Gesetze, welche auch Perrin für die Kontakt-

1) Z. physik. Chem. **67**. 385 bis 431.
2) C. r. **149**. 316 bis 319.

Digitized by Google

elektrisierung auffand. Mit Tannin gebeizte Baumwolle, mit Kaliumbichromat behandelte Wolle verhalten sich wie die reinen Stoffe. Mit Magdalarot gefärbte Seide hat eine um weniges verringerte Ladung gegen die reiner Seide, dagegen vermindert eine Färbung von Wolle mit Methylenblau die neg. Ladung derselben sehr stark.

A. Grumbach[1] versuchte den Einfluß gelöster Nichtelektrolyte auf die Kontaktelektrisierung zwischen Glas und Elektrolytlsg. festzustellen. Die Filtrationspotentialdifferenz regelt sich nach der Helmholtzschen Formel $E = \mathfrak{M} \frac{\varrho}{\eta} \cdot P$, wo ϱ der Wid., η die Viskosität der filtrierenden Fl., P die Druckdifferenz und E die Potentialdifferenz zwischen den Enden eines Diaphragmas (Glaskapillare), $\mathfrak{M}$ das Moment der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche Diaphragma/Flüssigkeit bedeuten. Wenn ϱ für eine wäss. Lsg. von KCl und für eine gleich konz. KCl-Lsg., die außerdem Phenol enthält, dasselbe ist, so ist: $\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{M}_0} = \frac{\frac{E}{P}}{\frac{E_0}{P_0}} \cdot \frac{\eta}{\eta_0}$. Der Vf. fand nun $\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{M}_0}$ nicht gleich 1, sondern = 0,78 bzw. 0,80, d. h. durch die Ggw. eines gelösten Nichtelektrolyten wird die Größe der Kontaktelektrisierung zwischen Glas und Elektrolytlsg. geändert.

Bekanntlich können bei der elektrischen Überführung von Kolloiden Störungen durch alkalische Rk. an der Kathode und saure an der Anode dann eintreten, wenn polarisierbare Elektroden (Pt) angewendet werden. L. Michaelis[2] empfiehlt deshalb unpolarisierbare Elektroden aus Zink in $ZnSO_4$ anzuwenden und die Elektrodenräume durch Wasser von dem Kolloid zu trennen. Mit dieser Anordnung konnte der Vf. nachweisen, daß das Invertin nach der Anode wandert. Er bezeichnet dasselbe danach als ausgesprochene Säure. Als neg. geladenes Kolloid wurde übrigens das Invertin von Michaelis auch durch Adsorptionsversuche erkannt.

Im Anschlusse an diese Arbeit weist V. Henri[3] darauf hin, daß er schon früher den Wanderungssinn versch. Fermente untersucht hat. Aber er hat stets sorgfältig dialysierte Fermente angewendet, um die Produkte der Elektrolyse an den polarisierbaren Elektroden auf ein Minimum zu beschränken. Bei der Anordnung

1) C. r. **149**. 846 bis 848.
2) Biochem. Z. **16**. 81 bis 86.
3) Ib. **16**. 473 bis 474.

Digitized by Google

von Michaelis mit unpolarisierbaren Elektroden läßt sich das Auftreten von Säure oder Base an der Grenze zwischen Wasser und Kolloidlsg. auch nicht vermeiden. Übrigens konnte Henri mit seinen Mitarbeitern zeigen, daß alle Fermente nach der Anode wandern, mit Ausnahme der Amylase aus dem Pankreassaft des Hundes.

Michaelis[1] weist darauf hin, daß er im Auge hatte, den Wanderungssinn der Fermente gerade unter versch. Bedingungen zum Teil mit Elektrolytgehalt zu ermitteln. Er beschreibt ferner[2] die Überführung von Trypsin, welches in dialysiertem Zustande und bei alkalischer Rk. nach der Anode, in saurem Medium nach der Kathode wandert. Undialysiertes Trypsin wandert überwiegend nach der Anode, in geringem Maße aber gleichzeitig nach der Kathode. Auch Pepsin[3], welches gewöhnlich neg. geladen ist, läßt sich, allerdings nur durch starken Säurezusatz, umladen. Ebenso Diastase wandert anodisch oder kathodisch oder nach beiden Richtungen, je nach der Rk. des Mediums. Dieser Punkt der amphoteren Wanderung liegt bei den versch. Fermenten auch bei versch. $H^{\cdot}$-Konz. Einen vollkommenen Stillstand, wie ihn Pauli beim Eiweiß im isoelektrischen Punkte fand, konnte Michaelis bei den Fermenten nicht beobachten.

Unter Anwendung unpolarisierbarer Elektroden, um das Auftreten einer sauren bzw. alkalischen Rk. an denselben zu vermeiden, bestimmte Michaelis[4] auch die Wanderung des natürlichen Serumeiweißes und konnte erkennen, daß dasselbe nach der Anode wandert. Setzt man eine Spur Essigsäure zu, so tritt kathodische Wanderung ein. Er interpolierte nun zwischen der $H^{\cdot}$-Konz. dieser Essigsäure und der des reinen Wassers, fand den Wert 10^{-6}, stellte sich mit Hilfe von Gemischen sauren und basischen Natriumphosphates eine derartige $H^{\cdot}$-Konz. her und untersuchte die Wanderung des Eiweißes bei diesen Verhältnissen. Es zeigte sich, daß es von beiden Polen nach der Mitte wanderte. Im isoelektrischen Punkte ergibt nun eine einfache Überlegung, daß $\frac{K_a}{K_b} = \frac{[H^+]}{[OH^-]}$ ist, wo K_a bzw. K_b die Disskonstt. des Albumins als Säure bzw. als Base bedeuten. Diesen Bruch, die relative Azidität, gibt zum Schluß der Vf. für einige Albumine und Fermente.

---

1) Biochem. Z. **16**. 475.
2) Ib. **16**. 486 bis 488.
3) Ib. **17**. 231 bis 234.
4) Ib. **19**. 181 bis 185.

Digitized by Google

Studien über das Verhalten von Bakterienaufschlämmungen bei Ggw. versch. Salze unter dem Einflusse des elektrischen Stromes, welche Ch. Ruß[1] ausführte, gaben leider keine Resultate, die Gesetzmäßigkeiten erkennen ließen. Meist war eine Anhäufung an der Anode zu beobachten, oft trat aber auch Häufung an der Kathode auf.

Durch elektroosmotische Versuche wurde von Nernst und Brill[2] dargetan, daß es nicht möglich ist, feuchte Luft elektroosmotisch zu trocknen. Die elektroosmotische Trockenkraft ist überhaupt sehr gering; um den Wasserdampfdruck um $1^0/_{00}$ zu verkleinern, ist bei Zimmertemp. ein Druck von 1,32 Atm. nötig, die endosmotischen Steighöhen, wie sie in der Literatur angegeben sind, sind aber noch weit kleiner.

Wenn eine Fl. durch eine Glaskapillare strömt, so kann man zwischen zwei Stellen dieser Fl-säule eine elektromotorische Kraft nachweisen, welche direkt proportional der Potentialdifferenz zwischen Glas und Fl. und dem Druckunterschiede, welcher zwischen den beiden Messungspunkten herrscht, ist. Nach eingehender Besprechung der Theorie, früherer Experimente anderer Forscher und des von ihnen verwendeten App. geben Alexander Cameron und E. Oettinger[3] ihre Versuchsresultate. Druckänderungen und die Zeitdauer des Versuches haben Wirkungen, die innerhalb der Versuchsfehler liegen, auf den Wert des Verhältnisses von der EMK zum Drucke. Der von Helmholtz und Dorn ermittelte Wert der EMK von 5 Volt zwischen Wasser und Glas wurde bestätigt, durch geringe Säuremengen wird er um 0,5 Volt nach der neg. Seite, durch ebensolche Alkalimengen um ebensoviel nach der pos. Seite verschoben im Sinne der Ladung der Lsg. Diese Werte sind dreimal so groß, als es die Theorie fordert. Daß auch reines Wasser eine elektromotorische Kraft gegen Glas gibt, widerspricht den Perrinschen Theorien, die Vff. halten aber ihren Befund für korrekt.

Versuche über Thermoendosmose, welche Aubert[4] im Anschlusse an analoge Unterss. von Lippmann anstellte, haben gezeigt, daß unabhängig von der Natur der Membran und unabhängig von der Zus. der wäss. Lsg. (reines Wasser, Lsgg. von Säuren, Basen oder Neutralsalzen) stets die Fl. von der kalten nach der warmen Seite wandert. Die Menge der durchgetretenen Fl. ist proportional der Membranoberfläche, sie steigt mit wachsendem Temp-unterschied und

1) Proc. R. Soc. London **81**. B, 314 bis 322.
2) Phys. Ges. **7**. (11) 112 bis 117.
3) Phil. Mag. [6] **18**. 586 bis 603.
4) C. r. **148**. 1254 bis 1255.

Digitized by Google

soll unabhängig von der Zeit sein (soll wohl heißen, wird nach einiger Zeit konstant). Der Druck, welcher nötig ist, die Thermoendosmose zu verhindern, kann über 1 Atm. betragen.

Ultrafiltration, Membranwirkung.

Ein sehr sinnreiches Ultrafilter ist von Émile Gobbi[1] konstruiert worden. Es besteht aus einem 0,1 mm dicken, 1,5 mm breiten und 20 bis 30 m langen Nickelbande, welches auf einer Seite kleinste Rillen in regelmäßigem sehr geringem Abstande trägt und zu einer Spirale aufgewunden wird. Je nach der Zugkraft des Aufwickelns regelt sich die Durchlässigkeit des Filters. Seinewasser kann 6 Tage lang durch ein solches, vorher sterilisiertes Filter filtriert werden, ohne daß Bakterien hindurchtreten. Magdalarot wird vollkommen zurückgehalten, Methylviolett dagegen nur anfänglich, dann tritt eine viel geringer gefärbte Lsg. hindurch. Zufügung von NaCl vermindert die Konz. des Filtrats an Methylviolett.

Die Unterss. von James Walton jr.[2] über die Kristallisation durch Membranen zeigen, daß es möglich ist, durch Membranen von Pergament, Goldschlägerhäutchen und Kollodium übersättigte Lsgg. von anorg. Salzen nach Einleitung der Kristallisation auf der einen Seite auch die Kristallisation auf die andere Seite zu übertragen, ohne daß die Membran verletzt wird. Durch Gummihäutchen läßt sich die Kristallisation nicht übertragen. Dagegen läßt sich die Kristallisation unterkühlter org. Fll. auch durch Gummi bewirken. Bei Wasser gelingt es nicht.

Durch Messung des Druckes, welcher nötig ist, durch unglasiertes Porzellan Luft in Wasser durchtreten zu lassen, berechneten Lawrence Bigelow und Bartell[3] den Durchmesser der Poren des Porzellans. Die Methode wurde an Glaskapillaren, deren Durchmesser mikroskopisch gemessen werden konnte, als richtig erkannt. Dann bestimmten sie, indem sie das Druckgefäß zu einem Osmometer machten, den Druck und also auch den zugehörigen Porendurchmesser, von dem an abwärts ein osmotischer Effekt auftritt. Unter Verwendung von Zuckerlsg. gegen Wasser ist dieser Maximaldurchmesser bei reinem Porzellan 0,39 μ, wenn das Porzellan erst mit Chlorbariumlsg., dann mit Na_2SO_4-Lsg. getränkt worden war, 0,59 μ, wenn dasselbe mit fein verteiltem Schwefel ($Na_2S_2O_3$ und verd. Schwefelsäure) imprägniert worden war, 0,49 μ.

1) C. r. **148**. 1126 bis 1128.
2) J. Physic. Chem. **13**. 490 bis 500.
3) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1194 bis 1199.

Digitized by Google

Die interessante Beobachtung Browns[1], daß eine pflanzliche Membran eine selektive Permeabilität zeigt, erklärt Armstrong[2] damit, daß diese Membran nur durchlässig für Substanzen ist, die in wäss. Lsg. nicht hydratisiert sind. Damit wird auch die Tatsache plausibel, daß das Wasser leichter durch die Membran dringt, wenn Äthylacetat in demselben gelöst ist. Dann wird nämlich die Association der Wassermoleküle vermindert, oder zum Teil aufgehoben.

Raphael Ed. Liesegang[3] hatte beobachtet, daß eine feinkörnige Chlorsilberkollodiumemulsion, die ein wenig LiCl im Überschusse enthält, nach einigen Wochen alles Chlorsilber in leicht abwischbarer, grober Form auf der Oberfläche abgeschieden hatte. Das AgCl war scheinbar herausdiffundiert. Vf. erklärt den Vorgang durch Umkristallisation des AgCl durch das vorhandene LiCl und Herauspressen der Lsg. aus den sich während der Trocknung zusammenziehenden Poren des Kollodiums. Die Porosität der Schicht beruht auf einer Quellung des Kollodiums durch Ätheralkohol, sie hört auf, wenn das Lsg-mittel verdunstet ist, und wird durch Wasserzutritt nicht wiederhergestellt. Vf. belegt dies durch einige Beobachtungen. Das in einer getrockneten Kollodiumschicht enthaltene gelbe Silber wird z. B. von wäss. Reagenzien ($CuBr_2$) nicht angegriffen, weil dieses gar nicht hingelangt.

Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und anderen Konstanten von Lösungen.[4]

R. D. Kleeman[5] weist auf einige Beziehungen zwischen den kritischen Konstt. und gewissen Größen, welche mit der Kapillarität verbunden sind, hin. Er stellt eine Formel $p^{1/2}\left(\frac{m}{\varrho}\right)^{7/6} = M \cdot \Sigma c_a$ auf, wo p der kritische Druck, m das Mol-gewicht, ϱ die kritische Dichte, M eine für alle Stoffe konstante Zahl und Σc_a eine Summe von Atomkonstt. ist. Er findet in der Tat den Wert M für eine große Zahl von Fll. konstant, nur der Wert für Wasser weicht sehr bedeutend ab. Dann leitet der Vf. ein von Thomas und Young gefundenes Gesetz rein mathematisch ab und findet es experimentell ebenfalls gut bestätigt. Auch hier steht das Wasser außerhalb der übrigen Fll.

1) Proc. R. Soc. London **81**. B, 82 bis 93.
2) Ib. **81**. B. 94 bis 96.
3) Z. Koll. **4**. 62 bis 63.
4) Jahrb. Elch. **16**. 109 (1909).
5) Phil. Mag. [6] **18**. 901 bis 903.

Digitized by Google

Eine sehr umfangreiche und wertvolle Arbeit von P. Walden[1] beschäftigt sich mit den Beziehungen zwischen Ausdehnungsmodul, spez. Kohäsion, Oberflächenspannung und der Mol-größe von Lsg-mitteln. Mendelejeff hatte das Gay-Lussacsche Gesetz der Ausdehnung der Gase auf Fll. übertragen. Für diese Übertragung kann man dasselbe schreiben: $D = D_0 - K D_0 t$, so daß die Dichteänderung mit der Temp. $\frac{dD}{dt} = - K D_0$ eine konstante Größe ist. K ist der Ausdehnungsmodul. Der Temp-koeff. β der Oberflächenspannung γ wurde nach der Gleichung $\gamma_t = \gamma_0 (1 - \beta t)$ ermittelt und der der spez. Kohäsion nach der Gleichung $a_t^2 = a_0^2 (1 + K_1 t)$. Zwischen diesen Größen haben sich nun recht interessante Beziehungen ergeben. Der Ausdehnungsmodul K ist für Stoffe, welche als Fll. nichtassoziierte Molekeln bilden ja selbst bis ins Gebiet der verflüssigten Gase proportional der kritischen Temp. τ und $K\tau = 0{,}34$ im Mittel. K steht im umgekehrten Verhältnisse zu der Oberflächenspannung γ. $K\gamma = 0{,}032$ im Mittel. Bei assoziierten Fll. kommt hierzu noch der Wärmewert für die Spaltung in Einzelmoleküle. Ferner besteht ein auffallender Parallalismus zwischen Ausdehnungsmoduln und Kompressibilitäten der Fl. $\frac{\beta}{K} = 3{,}45$ nahezu. Überhaupt verlaufen sämtliche drei Temp-koefff. parallel. $K_1 \tau$ ist im Mittel $= 0{,}94$ und $\beta\tau = 1{,}16$. Weiter fand Walden, daß der Quotient aus der molaren Kohäsion (d. h. dem Produkt aus Mol-gewicht und spez. Kohäsion) durch die absolute Siedetemp. für nichtassoziierte Fll. konstant $= 1{,}162$ ist. Für assoziierte Fll. ergibt dann das Verhältnis von 1,162 zu dem wirklich gefundenen Quotienten den Assoziationsgrad. Auch kann man mit Hilfe der Konstanten 1,162 das Mol-gewicht berechnen und $\frac{M_{\text{ber.}}}{M_{\text{theoret.}}} = x$ ist wieder der Assoziationsgrad. Der oben genannte Quotient wird um so kleiner, je größer die Assoziation ist. Da aber diese einfache Gleichung nur für ein begrenztes Temp-intervall gültig ist, hat sie Walden erweitert in die Beziehung, daß die molare Kohäsion dem Produkte $T_\sigma \cdot \log T_\sigma$ (T_σ absolute Siedetemp.) proportional ist. Diese erweiterte Gleichung gilt für ein Siedetemp-intervall von 1000°. Endlich hat Walden die Gleichungen $\frac{M \cdot \mathcal{A}}{V \cdot \gamma} = 3{,}65$ und $\frac{V\gamma}{T_\sigma} = 5{,}67$, wo $\mathcal{A}$ die latente Verdampfungswärme, V das Mol-vol. bedeuten, abgeleitet, sie haben sich als nur annähernd gültig erwiesen, stim-

1) Z. physik. Chem. **65**. 129 bis 225 und 257 bis 288.

Digitized by Google

men aber besser als die Eötvösschen Gleichungen $\frac{M \cdot \mathcal{A}}{\gamma \cdot V^{2/3}} = \text{konst.}$ und $\frac{\gamma \cdot V^{2/3}}{T_\sigma} = \text{konst.}$ In nicht zu großen Temp-intervallen ist $\frac{\mathcal{A}_\sigma}{a_\sigma{}^2} = 17{,}9$ für nichtassoziierte Fll., für verflüssigte Gase steigt der Wert um so mehr an, je tiefer die Temp. ist, dann gilt aber die empirische Beziehung $\frac{\mathcal{A}}{a^2} = \frac{46{,}0}{\log T_\sigma}$. Kombiniert man diese Gleichung mit der van't Hoffschen für die mol. Siedepunktserhöhung, so kann man diese mit Hilfe der spez. Kohäsion ermitteln. $M \cdot a^2$, $M\mathcal{A}$ und T_σ weisen einen additiven Charakter auf und werden von der Anzahl der in der Verb. vorhandenen chem. Valenzen bestimmt. Endlich ergibt sich aus $\frac{\mathcal{A}}{a^2} = \text{konst.}$ der Schluß, daß die Molekeln nichtassoziierter Fll. bei ihren Siedepunkten nahezu denselben Durchmesser besitzen.

Weiter sucht Walden[1] den Oberflächendruck oder Binnendruck K, welcher die Hälfte der Arbeit, um ein Teilchen der Fl. in Dampf zu verwandeln, also die Hälfte der Verdampfungswärme ist, mit der Oberflächenspannung in Beziehung zu bringen, und findet, daß beim Siedepunkt nichtassoziierter Fll. das Verhältnis dieses Oberflächendruckes zur Oberflächenspannung konstant = 1,82 ist. Nun ist aber auch der Binnendruck in der van der Waalsschen Zustandsgleichung als $\frac{a}{v^2}$ enthalten. Die Übereinstimmung zwischen den nach obiger Überlegung berechneten und den von van der Waals ermittelten Werten des Binnendruckes ist sehr gut zu nennen. Für assoziierte Fll. dagegen ergeben sich bedeutende Abweichungen. Dann untersucht der Vf. den Zusammenhang zwischen Binnendruck und chem. Konstitution und kann einige bemerkenswerte Regeln aufstellen. So ändert eine Substitution eines Halogens durch ein anderes den Binnendruck nicht, Übergang von einem gesättigten in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff erhöht das K. Auch der Einfluß der Substitution wird besprochen. Im allgemeinen kann man sagen, daß die K einesteils ein additives Verhalten aufweisen, andernteils aber auch konstitutiven Einflüssen unterliegen. Je größer die zwischen den Molekeln wirkenden Anziehungskräfte sind, um so höher ist der Binnendruck und damit die Tendenz zur Assoziation. Daher besitzen assoziierte Fll. hohe Binnendrucke. Am höchsten ist er beim Wasser. Solche Fll. haben auch hohe DCC und damit hohe disso-

1) Z. physik. Chem. **66**. 385 bis 444.

Digitized by Google

ziierende Kraft. Je größer K bei einer Fl. ist, um so mehr wirken dessen Molekeln der Assoziation von Molekeln des gelösten Stoffes entgegen. Weiter hat sich gezeigt, daß zwei Medien um so lsl. ineinander sind, je geringer die Differenz ihrer K-Werte ist; solche, deren K-Werte weit auseinanderliegen, sind nur wenig ineinander lsl.

Dann geht Walden dazu über, die Konstt. a und b der Zustandsgleichung von van der Waals zu berechnen und findet, daß bei normalen Fll. das Verhältnis a, wie es aus den kritischen Daten berechnet wurde, a_K zum a beim Siedepunkte T_σ, d. i. a_σ, also $\frac{a_K}{a_\sigma} = 1{,}25$ annähernd, also konstant ist. Bei assoziierten Fll. ist dieses Verhältnis stets größer. Aus a läßt sich dann b nach der Gleichung $a = 27\,\pi\,b^2$, wo π der kritische Druck ist, berechnen. Daraus ergibt sich $\frac{b_K}{b_\sigma} = \sqrt{1{,}25} = 1{,}118$. In der Tat fand Walden das Verhältnis für normale Fll. gleich 1,12. Endlich berechnete noch Walden die kritischen Drucke π für viele Fll. und fand sie in vorzüglicher Übereinstimmung mit den von versch. Forschern gefundenen. Das Verhältnis der kritischen Temp. zur Siedetemp. ist 1,518, vom Binnendruck zum kritischen Druck = 34,2, von der Oberflächenspannung zum kritischen Druck = 0,45, alles für normale Fll. Auch hierin weichen assoziierte Fll. ab. Die mol. Verdampfungswärme $M \cdot \lambda$ ist direkt proportional dem kritischen Druck π und dem mol. Vol. V beim Siedepunkte. Die kritische Temp. ist annähernd proportional der Oberflächenspannung. Endlich ist das Verhältnis der kritischen Dichte zur Dichte beim Siedepunkte $\frac{d_K}{d_\sigma} = 2{,}675$, und demnach beträgt das kritische Vol. das 2,675fache des spez. Vol.

Übrigens sind ähnliche Berechnungen auch von Morgan[1] gemacht worden, der die kritische Temp. assoziierter Fll. aus den Oberflächenspannungen mit Hilfe einer Formel von Ramsay und Shields ermittelte. Weiter weist J. Traube[2] im Anschluß an die Veröffentlichungen Waldens auf seine früheren Unterss. über den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und den van der Waalsschen Konstt. a und b hin.

Endlich ist noch eine Veröffentlichung von Dutoit und Mojoïu[3] zu erwähnen. Auch sie suchen den Zusammenhang zwischen Mol-

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 309 bis 322.
2) Z. physik. Chem. **68**. 289 bis 294.
3) J. chim.-phys. **7**. 169 bis 188.

Digitized by Google

gewicht und Kapillaritätskonstt. und finden ihn über die mol. Kohäsion $a^2 \cdot M$, wo a^2 die Kapillaritätskonst. oder spez. Kohäsion $= h \cdot r$ (Steighöhe $\times$ Röhrenradius) ist. Sie finden weiter, daß der Ausdruck $\frac{L}{a^2}$, wo L die latente Verdampfungswärme bedeutet, gut konstant ist. Das gilt nur für nichtassoziierte Fll. Aus der Formel von Kistiakowski $\frac{a^2 M}{T} =$ konst. läßt sich, wenn man die Steighöhe bei Siedetemp. und 1 Atm. kennt, M berechnen. Die Vff. stellen eine empirische Formel auf, welche diese Berechnung für alle Tempp. erlaubt, wobei natürlich a^2 sich abhängig von T und dem Drucke p erweist. Die Formel $M = \frac{0{,}6\,T(4{,}8 - \log p)}{a^2}$ zeigt sich gültig innerhalb eines Druckbereiches von $p = 0$ bis $p = 1500$ mm. Es ergibt sich dann aus direkten Bestimmungen, welche Fll. normal und welche assoziiert sind. Unter den letzteren sind natürlich die Alkohole vertreten.

Oberflächenspannung, Adsorption.

Nach Unterss. von Emil Cohnstaedt[1] besitzt jeder Körper eine Wasserhaut, deren Dicke bei chem. gleichen Substanzen von deren Oberflächenbeschaffenheit und äußeren Umständen (z. B. Feuchtigkeitsgehalt der Luft) abhängt. Mit der Zeit nimmt die Dicke ab (bei Al erst zu, dann ab) und nähert sich asymmtotisch einem Grenzwerte. Die hierzu erforderliche Zeit ist stets proportional dem elch. Äqu. Man kann von einem Gleichgewichtszustand Wasserhaut/Gasfeuchtigkeit sprechen. Aus der Temp-funktion der Wasserhaut läßt sich die Oberflächenspannung Wasser/Luft berechnen, der Wert stimmt mit dem von Quincke direkt beobachteten befriedigend überein. Eine dünn gewordene Haut läßt sich regenerieren durch Einlegen in ein Vakuum und nachfolgendes Liegenlassen an der Luft, durch Baden in Wasser, durch mech. Entfernung der Oberflächenschicht und durch Bestrahlung mit kondensierend wirkenden (z. B. ultravioletten, Röntgen-) Strahlen. Sichtbares Licht hat den entgegengesetzten Effekt, Aluminium wird dadurch zugleich passiv. Dann erklärt der Vf. die Ursache der in Vakuumröhren beim Stromdurchgang auftretenden Druckerhöhungen; denn der Wid. einer solchen Röhre nimmt zu, die absolute Feuchtigkeit ab proportional der Stromzeit, die Druckerhöhung ist gleich der dem Stromdurchgang äqu. Knallgasentw. Dies alles gilt nur für den Anfangszustand. Ein Geißlersches

1) Physik. Z. **10**. 643 bis 645.

Digitized by Google

Rohr kann man also als ein allseitig geschlossenes Vakuumknallgasvoltameter ansehen. Die Änderungen des Voltaeffektes bei Berührung zweier Metalle, die Änderungen der lichtelektrischen Empfindlichkeit konnten sämtlich durch Änderungen der Wasserhaut erklärt, ja sogar in genügender Übereinstimmung mit der Beobachtung berechnet werden. Die sog. Metallstrahlung und ähnliche Erscheinungen beruhen wahrscheinlich primär auf der Bildung von pos. geladenen Sauerstoffionen aus der Wasserhaut, sekundär in der Synthese von H_2O_2 oder einem Stickoxyd und tertiär in dem Zerfall dieser Gase (Metallgas), wobei Oxydationen auftreten. Das von Al erzeugte Metallgas kann von porösen Körpern und Fll. absorbiert werden. Rhodinalentwickler wird von diesem Gase sehr schnell rot gefärbt, Hydrochinonentwickler wird blau fluoreszierend, das Salz selbst wird tief indigblau. Der Vf. nennt das Photochinon. Das wesentliche Ergebnis der gesamten Unters. liegt in der Beziehung, welche für die Wasserhaut und die Oberflächenerscheinungen fester Körper nachgewiesen werden konnte.

Campbell Swinton hatte nachgewiesen, daß das Glas stromdurchflossener evakuierter Entladungsröhren beim Erhitzen in der Gebläseflamme weißlich getrübt wird durch Entstehung einer großen Zahl kleiner Gasblasen, die nach dem Zertrümmern des Glases im Vakuum entweichen und meist aus H_2 bestehen. Er hatte angenommen, daß die Kathodenstrahlen das Gas in die Oberfläche hineingetrieben hätten. Robert Pohl[1] hat nun nachweisen können, daß H_2 beim Zertrümmern von jedem Glase abgegeben wird, Blasen aber im Glase nur dann beim Erhitzen auftreten, wenn ein feiner Aluminiumüberzug auf demselben sich befindet. Das glaubte Swinton dadurch widerlegen zu können, daß auch elektrodenlose Rohre die Erscheinung zeigen, wenn auch die Blasen hier kleiner sind und mehr an der Oberfläche sich befinden, und daß ferner durch Beseitigung einer dünnen Schicht des Glases vor dem Erhitzen keine Blasen mehr auftreten. Der Vf. berechnet nun zunächst, daß eine unmöglich große Kraft dazu erforderlich wäre, das Gas in die Glasoberfläche so weit hineinzutreiben, daß man also die Entstehung der Bläschen einer chem. Rk. bei der Erhitzung zuschreiben müsse, und zwar beim Versuche mit dem Aluminiumstaub einer solchen zwischen Al und dem Glase und beim elektrodenlosen Rohre einer solchen zwischen dem durch die Bestrahlung aus dem Glase entstandenen Na und dem Glase. Dafür spricht auch der Versuch Swintons, daß

1) Phys. Ges. 7. 155 bis 160.

Digitized by Google

nach Abtragung einer dünnen Glasschicht die Blasenbildung ausbleibt: die Schicht ist nämlich gerade so dick, als die Berechnung der Tiefe des Eindringens von Elektronen in das Glas ergibt.

Durch eingehende theoretische Betrachtungen zeigt Wm. C. Mc. C. Lewis[1], daß Oberflächenspannung und elektrische Ladung eines kleinen Tropfens einander entgegenwirken, während aber von der ersteren, welche tangential wirkt, nur die nach dem Zentrum gerichtete Komponente in Betracht zu ziehen ist, hat man von der letzteren Kraft den Gesamtwert in Rechnung zu setzen. Die Oberflächenspannung ändert sich umgekehrt wie der Durchmesser des Tropfens, die elektrische Spannung dagegen umgekehrt wie die vierte Potenz des Tropfendurchmessers. Werden beide Kräfte einander gleich, so heben sie einander auf, und der Tropfen ist im Gleichgewicht. Dies trifft für eine bestimmte Größe, die kritische, des Tropfens zu. Wendet man diese Betrachtungen an auf ein Kolloid- oder Emulsionsteilchen, dessen Radius r, dessen Dichte der elektrischen Ladung ϱ ist, und welches sich in einem Medium mit der DC K befindet, wobei die Grenzflächenspannung zwischen Teilchen und Medium σ ist, so ist die radiale Komponente der Oberflächenspannung $\frac{2\sigma}{r}$ und der elektrische Druck nach außen $\frac{2\pi\varrho^2}{K}$. Setzt man noch $\varrho = \frac{e}{4\pi r^2}$, wo e die elektrische Ladung des Teilchens ist, so ist, wenn die radiale Komponente der Oberflächenspannung der elektrischen Kraft gleich ist, $\frac{2\sigma}{r} = \frac{2\pi e^2}{16\pi^2 r^4 \cdot K}$ und der Radius $r = \sqrt[3]{\frac{e}{16\pi K\sigma}}$. Nach Stokes ist $e = \frac{6\pi\eta r v}{x}$, wo η die Viskosität des Mediums, v die Gschw. des Teilchens in einem Potentialgefälle von x Einheiten pro cm bedeutet. Setzt man diesen Wert für e ein, so wird $r = \frac{9\pi\eta^2 r^2}{4K\sigma x^2}$ oder $\sigma = \frac{9\pi\eta^2 v^2}{4Krx^2}$. Hieraus kann man σ berechnen, was der Vf. an einer Kohlenwasserstoffemulsion als Beispiel durchrechnet. σ ist dann 0,009 Dynen pro cm, hat also einen sehr kleinen Wert gegen die Grenzflächenspannung an der ebenen Oberfläche Öl-Wasser, welche 45 Dynen pro cm beträgt. Ein großer Tropfen mit der Oberflächengröße s und der Oberflächenspannung σ hat die Gesamtoberflächenenergie $s \cdot \sigma$. Wenn man diesen Tropfen, der sich im Gleichgewicht befindet, durch starkes Schütteln zu einer

1) Z. Koll. 5. 91 bis 93.

Digitized by Google

Emulsion in Wasser verteilt, so wird die Oberfläche enorm vergrößert; würde nun σ denselben Wert beibehalten, so würde die Gesamtoberflächenenergie auch enorm vergrößert werden, das System wäre nicht stabil. Es wird aber stabil, wenn σ nur ein kleiner Bruchteil der Oberflächenspannung des großen Tropfens ist. Man kommt also durch diese Überlegung zu demselben Resultate wie durch die Berechnung. Die Radien der Kolloidteilchen betragen $^1/_{10}$ bis $^1/_{50}$ der von den Emulsionströpfchen, deshalb muß hier σ an der Grenzfläche Kolloid-Wasser 10 bis 50-mal so groß sein wie an der Oberfläche Ölteilchen-Wasser.

Einige interessante Versuche über Wirkungen der Oberflächenspannung stellte H. W. Fischer[1] an. Ein kleines Metallplättchen bleibt auf der Oberfläche einer Fl. liegen, wenn die Oberflächenspannung größer als die von der Erde ausgeübte Anziehung ist. Das ist ein stabiles Gleichgewicht und dabei wird das Plättchen doch benetzt, denn eine an ihm befestigte Spiralfeder läßt sich beträchtlich dehnen, ehe das Plättchen abreißt. In dem spitzen Teile eines dreiseitigen prismatischen Glastroges steigt das Niveau in Form einer Hyperbel an, ein ebenes Plättchen geht, wenn man es in den erhöhten Teil bringt, auf die ebene Oberfläche, ein hyperbolisch geformtes Plättchen bleibt oben liegen. In einem Ebonittrog, der dieselbe Form hat, sinkt die Oberfläche im spitzen Teile herab, ein ebenes Plättchen steigt, wenn man es dorthin bringt, langsam gegen die Schwerewirkung auf die ebene Oberfläche empor. Ein Magnetstab macht, wenn er gerade die Fl-oberfläche berührend aufgehängt ist, Schwingungen mit mäßiger Dämpfung, die sofort in eine aperiodische Bewegung übergehen, wenn die Oberfläche mit Tabakrauch angeraucht wird. Die im Rauche enthaltenen ultramikroskopischen Teilchen fixieren sich auf der Oberfläche und setzen der Verschiebung ihrer Gesamtheit wegen ihrer großen Gesamtoberfläche einen großen Reibungswid. entgegen.

Dann ist über einige Unterss. über die Bildung fester Oberflächen auf kolloiden Fll. und das Verhalten derselben zu berichten. Zunächst hat F. Plogmeier[2] die Bildung von festen Oberflächenschichten an Farbstofflsgg. und die lichtelektrische Empfindlichkeit der Oberfläche einer solchen Lsg. mit der Zeit untersucht. Dabei zeigte sich, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit einer frischen Oberfläche immer gering, meist Null ist, daß sie mit dem Alter der

1) Physik. Z. **10**. 673 bis 674.
2) Phys. Ges. **7**. 382 bis 396.

Digitized by Google

Schicht erst schnell, dann langsam wächst und sich einem konstanten Grenzwerte nähert. Die Gschw. des Anwachsens ist abhängig von der Konz. der Lsg., der Grenzwert selbst aber in weiten Grenzen unabhängig von derselben. Die Bildung einer festen Haut ist fast unabhängig von der Natur des über ihr befindlichen Gases, aus einem durch Oxydation gebildeten Stoffe kann sie also nicht bestehen, aber alle Einflüsse, die die Verdunstung der Lsg. beschleunigen, beschleunigen auch die Hautbildung, doch entsteht sie auch, wenn gar keine Verdunstung statthat. Die Hautbildung ist an den kolloiden Charakter des gelösten Stoffes gebunden; denn Elektrolytzusatz beschleunigt die Hautbildung und das Wachsen der lichtelektrischen Empfindlichkeit, Nichtelektrolyte haben keine Wirkung. Bei anderen kolloiden Lsgg. bildet sich aber oft die Haut unvollkommen aus, und trotz Entstehung einer Haut konnte oft keine Zunahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit wahrgenommen werden. Schichtbildung und Empfindlichkeit gehen somit nicht immer parallel.

In etwas anderer Richtung bewegen sich analoge Unterss. von G. Nagel.[1] Er erkannte, daß für die Ausbildung der Schicht auf Fuchsinlsgg. kein Einfluß der Luft festzustellen ist, daß aber die Schichtsubstanz sich nicht wieder in Wasser löst, also gegen das gewöhnliche Fuchsin verändert ist. Dasselbe gilt für die anderen untersuchten Substanzen, als Farbstoffe, Metallsalze, Kolloide. Die Oberflächensubstanz bildet sich stets entweder in Form fein suspendierter Teilchen in der Fl. aus, welche sich an der Oberfläche zur festen Schicht zusammenlagern, oder aber die Schicht ist das Produkt chem. Wirkungen an der Oberfläche selbst. Dann wurde die Scherfestigkeit der Schichtsubstanz zum ersten Male ermittelt. Dadurch wurde die Möglichkeit gegeben, die Dicke der allerfeinsten Schichten messend zu verfolgen, woraus als oberer Wert für den Radius der mol. Wirkungssphäre $\varrho \leqq 6\,\mu\mu$ sich ergibt. Als Fll. mit fester Oberfläche sind zu erwähnen die Lsgg. der Salze $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $CoSO_4$, $FeCl_3$, $FeSO_4$, $K_4Fe(CN)_6$, $MnSO_4$, $MnCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $KMnO_4$. Eine ganze Reihe anderer Salzlsgg. hat zähe Oberflächen, wieder andere haben eine leichtflüssige Oberfläche, ohne daß man gewisse Gesetzmäßigkeiten erkennen könnte.

S. A. Shorter[2] endlich hat die Veränderung der Oberflächenelastizität von Saponin-, Pepton- und Albuminlsgg. mit der Zeit bestimmt und hat im allgemeinen gefunden, daß auch nach Wochen,

1) Ann. Phys. [4] **29**. 1029 bis 1056.
2) Phil. Mag. [6] **17**. 560 bis 572.

Digitized by Google

da mit der Zeit eine Elastizitätszunahme stattfindet, kein Gleichgewicht erreicht wird. Aber für versch. Konzz. desselben Stoffes ergeben sich Werte, welche ganzzahlige Vielfache einer Konst. sind. Daraus schließt der Vf., daß die Anzahl der Moleküle in der Oberfläche ganzzahlige Vielfache einer Minimalzahl von Molekülen sind. Eine kleine Änderung der Molekülzahl in der Oberflächenschicht hat eine große Änderung der Oberflächenelastizität zur Folge, aber diese Änderung kann nur zwischen zwei Mol-werten stattfinden. Der Prozeß ist komplizierter zu erklären als durch die einfache kapillarosmotische Theorie, wahrscheinlich ist die Substanz in der Oberflächenschicht von der in der übrigen Lsg. chem. versch.

Die experimentell ermittelten Werte der Adsorption versch. komplizierter zusammengesetzter org. Stoffe, als Natriumglycocollat und versch. Farbstoffe, an einer Kohlenwasserstoff—Wasser-Trennungsfläche haben beträchtliche Abweichungen von den nach der Gibbsschen Formel berechneten Werten ergeben. Mc. C. Lewis[1] sucht die Ursache dafür in einer Koagulation an der Öloberfläche. Die Adsorption von Kaffein dagegen stimmt sehr gut mit der Theorie überein. Die gefundene Adsorption von Salzen weicht von der theoretisch geforderten in geringerem Maße ab. Wir haben es wahrscheinlich mit einer selektiven Adsorption der versch. Ionen, derart, daß das Kation stärker als das Anion adsorbiert wird, zu tun. Dies wird dadurch wahrscheinlich gemacht, weil zwischen Öl und Wasserschicht eine Potentialdifferenz von ca. 0,05 Volt besteht: das Öl ist neg. geladen. Nur die Adsorption von KOH weicht beträchtlich von der theoretisch geforderten, aber in demselben Sinne, ab.

Alle Stoffe, die die Oberflächenspannung eines Lsg-mittels erniedrigen, reichern sich an der Oberfläche an, sie werden adsorbiert. Sind mehrere solche Stoffe vorhanden, so werden sie gegenseitig sich beeinflussen, ein adsorbierter Stoff kann z. B. durch einen anderen verdrängt werden, wenn dieser in sehr großer Konz. zutritt, und wenn dieser die Oberflächenspannung viel stärker herabsetzt als jener. L. Michaelis und Rona[2] stellten nun fest, daß an Kaolin oberflächenspannungserniedrigende Stoffe aus wäss. Lsg. nicht adsorbiert werden, woraus zu schließen ist, daß die Grenzflächenspannung Kaolin-Wasser nahe gleich Null ist. Wenn nun trotzdem an Kaolin Eiweiß und Albumosen sehr stark adsorbiert werden, so muß diese Adsorption durch andere Ursachen als durch oberflächenentspannende

1) Phil. Mag. [6] **17**. 466 bis 494.
2) Z. Koll. **4**. 18 bis 20.

Digitized by Google

bedingt sein, vielleicht durch chem. oder elektrische Kräfte. Hinzu kommt noch, daß diese Eiweiß- und Albumose-Adsorption nicht oder nur unvollkommen reversibel im Gegensatze zu den sonst reversibeln Adsorptionen ist. Adsorbiertes Eiweiß und Albumose wird ebensowenig von anderen Stoffen verdrängt, wie es selbst solche Stoffe verdrängt. Endlich ist der Adsorptionsgrad bei gegebener Menge des Adsorbens und adsorbierten Albumosen nahezu unabhängig vom Vol. des Lsg-mittels. Dasselbe gilt auch für die Adsorption basischer Farbstoffe durch Kaolin.

Bekanntlich ist von van Bemmelen der Wassergehalt von Kieselsäuren aus Wasserglas und $SiCl_4$ und anderer wasserhaltiger Oxydgele in Abhängigkeit von der Wasserdampftension der Umgebung studiert worden. Das Ergebnis der Unters. ist im allgemeinen das, daß sich der Wassergehalt kontinuierlich mit der Tension der Umgebung ändert, an einem Punkte aber eine plötzlich größere Änderung erfährt. Diesen Punkt hat van Bemmelen den Umschlagspunkt genannt, und hat ihn abhängig gefunden von der Vorgeschichte des Gels, so daß er zu der Überzeugung kam, daß in diesem Punkte eine Strukturänderung des Gels stattfindet, daß aber derselbe nicht einem bestimmten Hydrat, d. h. einer Verb. des untersuchten Stoffes mit Wasser nach bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen, entspricht. Tschermak hat dagegen die Entwässerungsgschw. der Kieselsäure, Titansäure, Zinnsäure usw. studiert, indem er diese Stoffe unter sehr geringe Wasserdampftension der Umgebung brachte und dann die in bestimmten Zeiten eintretenden Wasserverluste ermittelte. Hierbei zeigte es sich, daß die Kurven der Entwässerungsgschw. Knickpunkte aufweisen, die bestimmten Hydraten entsprechen, nur die Kurve für die aus Wasserglas erhaltene Kieselsäure zeigt einen variablen Knickpunkt. Im allgemeinen hält deshalb Tschermak seine Knickpunkte für etwas anderes wie den van Bemmelenschen Umschlagspunkt. So entsteht aus $SiCl_4$ durch Wasser ein Gel, dessen Entwässerungsgschw-kurve bei einer Zus. $SiO_2 \cdot 2H_2O$ einen Knick erkennen läßt. An einem solchen Gel hat neuerdings van Bemmelen[1] Entwässerungsversuche vorgenommen, indem er dasselbe unter abnehmenden äußeren Wasserdampfdruck brachte und jedesmal dasselbe so lange unter gleicher Tension beließ, bis die Wasserabgabe nur noch minimal war. Dann hat er die erhaltene Kurve mit Entwässerungskurven anderer aus Wasserglaslsgg. durch Säure dargestellten Kieselsäuregele verglichen. Danach steht das Gel aus $SiCl_4$ am

1) Z. anorg. Chem. **62**. 1 bis 23.

Digitized by Google

nächsten einem sehr alten aus Wasserglas bereiteten Gel. van Bemmelen steht nach wie vor auf dem Standpunkte, daß der Knickpunkt in seinen Kurven ein Umschlagspunkt sei, bedingt durch Übergang der ursprünglichen Gelstruktur in eine neue. Er bezeichnet den Umschlag als eine neuerliche Gerinnung oder Koagulation verbunden mit Trübung des Gels. Dann bilden sich bei weiterer Entwässerung Poren, die mit Luft gefüllt sind, welche bei Wiederwässerung sichtbar in Blasenform wieder abgegeben wird.

Tschermak kommt nun neuerlich auf diese Frage der Wasserbindung in den versch. Kieselsäuren zurück, wiederholt seine Befunde aus den Versuchen über deren Entwässerungsgschw. und weist besonders nochmals darauf hin, daß die Kieselsäuren aus versch. Silikatmineralien versch. Knickpunkte der Entwässerungsgschw-kurven aufweisen, die sämtlich auf Hydrate bestimmter stöchiometrischer Zus. hindeuten. Dabei muß aber hervorgehoben werden, daß die Entwässerungsgschw. und die Bestimmbarkeit des Knickpunktes von dem Gewichte der Proben abhängig ist. Das ist aber ja leicht zu verstehen, da von der Oberfläche das Wasser am schnellsten abgegeben wird. Le Chatelier hatte daraus, daß nach Erhitzen von Kieselgallerte im Einschlußrohr auf 320° mit Wasser keine äußere Veränderung derselben eingetreten war, geschlossen, daß die Gallerte kein Hydroxyd, sondern SiO_2 sei. Tschermak konnte aber nachweisen, daß durch diese Behandlung die Lage des Knickpunktes in der Kurve der Entwässerungsgschw. stark geändert wird. Dann hatte Le Chatelier behauptet, daß man mit Kieselgallerte Bronze polieren könne, so daß die Kieselsäure darin die Härte des Opals besitzen müsse. Tschermak konnte aber nur eine viel kleinere Härte finden. Dagegen konnte er zeigen, daß die Härte des Gels mit dem Wasserverluste zunimmt. Auch die untersuchten Dichten weisen nicht darauf hin, daß in den Gelen SiO_2 in wasserhaltiger Form vorliegt. Tschermak kommt nach alledem zu dem Kompromißvorschlage, daß die Gele Hydrate sind, die aber kontinuierlich Wasser abgeben können, da die Kapillaren im Gele mit freiem Wasser gefüllt sind. Man sieht, ein wie schwieriges Problem diese wasserhaltigen Gele darbieten. Der Ref. hält auch die Frage noch nicht für endgültig gelöst.

Eine Arbeit aus dem Tammannschen Laboratorium verdient eingehende Berücksichtigung, weil ihr Vf. E. Löwenstein[2] die

1) Z. anorg. Chem. **63**. 230 bis 274.
2) Ib. **63**. 69 bis 139.

Digitized by Google

Methode van Bemmelens benutzt hat, die Änderung des Wassergehaltes sehr versch. Stoffe mit der Wasserdampftension der Umgebung zu ermitteln. Diese Methode besteht bekanntlich darin, daß der zu entwässernde Stoff sukzessive über Schwefelsäuren mit zunehmendem Gehalt an H_2SO_4 gebracht wird und jeweils so lange über jeder Schwefelsäure verweilt, bis kein Wasser mehr abgegeben wird. Bei diesem Verfahren zeigt es sich, ob das Wasser kontinuierlich oder sprungweise abgegeben wird. Nur im letzten Falle existieren Hydrate bestimmter stöchiometrischer Zus., welche eine konstante Dampfspannung besitzen, solange noch dieselben im Bodenkörper vorhanden sind, während die Dampfspannung sich sprunghaft ändert, sobald nach vollkommener Zers. des ersten Hydrates ein neues im Bodenkörper auftritt. Daß hierbei eine neue Phase auftritt, macht sich durch Trübung der Kristalle bemerkbar. Der Vf. konnte dieses Verhalten an den Nitraten der seltenen Erden, des Zirkoniums, Thoriums und dem Uranylnitrat nachweisen und konnte dabei die Existenz einer Reihe noch nicht bekannter Hydrate erkennen, während einige andere in der Literatur vorkommende Hydrate nicht erhalten wurden. Die entsprechenden Oxalate besitzen kontinuierlich verlaufende Entwässerungskurven, bleiben deshalb auch, weil keine neue Phase auftritt, während der Entwässerung vollkommen klar. Ganz analog verhalten sich die Zeolithe und Tone. Bei den ersten ist es bekanntlich möglich, das Calcium durch Kalium zu ersetzen. Hierdurch ändert sich der Wassergehalt bei gleicher Dampfspannung der Umgebung, aber das Verhalten versch. Zeolithe bei der Substitution bleibt relativ das gleiche. Die Tone geben nicht das gesamte Wasser kontinuierlich ab, vielmehr halten sie auch noch bei der geringsten Dampfspannung der Umgebung eine Menge Wasser, welche in stöchiometrischem Verhältnis zu ihrer sonstigen Zus. steht, fest. Dieses Wasser wird meist erst bei stark erhöhter Temp. abgegeben und muß mit Recht als Konstitutionswasser bezeichnet werden. Auf diese Weise konnte der Vf. eine rationelle Einteilung der Tone nach ihrer Zus. treffen. Übrigens geben auch einige kristallisierte Hydrate ihr Wasser nur in bestimmten Zus-intervallen kontinuierlich ab. Durch fraktioniertes Schlämmen ist es möglich, Tone in eigentliche Tonsubstanz und Beimengungen, die praktisch keinen Wasserdampfdruck haben, ferner auch in zeolithische Beimengungen, die die Dampfspannung der Tone beeinflussen, zu trennen. Bei allen genannten Stoffen ist die Entwässerungskurve vollkommen durch Wiederwässerung reversibel. Die Entwässerung von Kieselsäuren, die aus versch. natürlichen Silikaten dargestellt sind, verläuft auch kontinuierlich,

Digitized by Google

ist aber nicht reversibel, sondern die Wiederwässerung geht durch Änderung des Baues einen anderen Weg. Der zweite Differentialquotient im mittleren Teil der Entwässerung ist bei allen amorphen Stoffen neg., d. h. der Wasserverlust nimmt mit fortschreitender Entwässerung ab, bei allen kristallisierten Stoffen ist er pos., die Entwässerung erfährt also eine Beschleunigung bei fortschreitender Entwässerung.

Die Arbeiten Friedrich Goppelsroeders[1] über Kapillar- und Adsorptionsanalyse schließen sich an Beobachtungen Schönbeins an, welcher fand, daß in senkrecht hängendem Filtrierpapier in den weitaus meisten Fällen aus Lsgg. das Wasser höher aufsteigt als der gelöste Stoff. Der Unterschied zwischen beiden Steighöhen hängt von der Natur des gelösten Stoffes ab. Auf diese Weise ist es möglich, versch. gelöste Stoffe durch Kapillaranalyse zu trennen, da dieselben aus ihren gemischten Lsgg. versch. hoch aufsteigen. Die absolute Steighöhe hängt von der Natur des Filtrierpapiers ab, auch hat der Vf. noch andere poröse Körper, als Fasergewebe usf., untersucht. In erster Linie hat er die verschiedensten Farbstoffe in dieser Hinsicht untersucht, auch hat er die dabei auftretenden Zonen für sich wieder ausgezogen und abermaliger Kapillaranalyse unterworfen. Ferner hat der Vf. Versuche über die Gschw. des Aufsteigens von Farbstofflsgg. angestellt. Die Reinheit des Lsg-mittels ist von der größten Bedeutung, da die geringsten Spuren von Verunreinigungen, z. B. von Eisen, bei der Kapillaranalyse sich bemerkbar machen. In feuchtem Filtrierpapier ist im allgemeinen die Steighöhe größer als in trockenem. Auch Luftdruck und Temp. haben einigen Einfluß auf die Steighöhe. Die Länge der Eintauchzone ist für die Steighöhe belanglos, nur bei sehr kleiner Eintauchzone wird jene kleiner. Dann beschreibt der Vf. die von ihm angewendete Apparatur und vergleicht seine Steigmethode mit der Tupfmethode, bei der ein Tropfen der Lsg. auf Filtrierpapier aufgesetzt wird. In Summa kann man den Satz aussprechen, daß die Kapillarsteighöhe eines Farbstoffes in Fasern um so kleiner ist, je größer die Adsorptionskraft dieser Fasern für denselben ist. Bei dem Aufsteigen von Grenzkohlenwasserstoffen, gesättigten Alkoholen, Aldehyden, Ketonen zeigte es sich, daß mit Zunahme der Kohlenstoffzahl in den Homologen (bis zu 8 Atomen) auch die Steighöhe im allgemeinen ansteigt, doch machen Isoverbb. hier eine Ausnahme. Bei Aminen ist die Sache

1) Z. Koll. 4. 23 bis 27. 94 bis 123, 191 bis 197, 236 bis 252, 312 bis 315, 5. 52 bis 62, 109 bis 116, 159 bis 169, 200 bis 211, 250 bis 261, 305 bis 317.

Digitized by Google

eigentlich umgekehrt. Die Fettsäuren schließen sich der ersten Regel bis zur Buttersäure an, dann fällt mit steigender Kohlenstoffzahl die Steighöhe wieder ab. In Filtrierpapier, welches sich zwischen Glaslinealen befindet, ist die Steighöhe durchgängig größer als in frei hängenden. Benzolkohlenwasserstoffe folgen ebenfalls der Regel, daß mit zunehmender Kohlenstoffzahl der Seitenkette die Steighöhe wächst, auch die Nitroverbb. schließen sich an. Alkylierte Amine haben eine größere Steighöhe als die isomeren primären Amine, die Metaverb. scheint die geringste Steighöhe zu besitzen. Dann hat der Vf. Petroleum und versch. fette Öle untersucht. Trocknende Öle steigen langsamer und nicht so hoch auf wie fette Öle. Für den Nachweis von Alkaloiden kann die Kapillaranalyse wertvolle Dienste leisten, da mit Hilfe derselben unter gleichzeitiger Anwendung von Farbrkk. noch äußerst geringe Spuren derselben erkannt werden können. Kapillarversuche mit Huminsubstanzen ergaben die Erfahrung, daß um so stärker gefärbte Zonen entstehen, je reicher die Erde an Huminsubstanz ist. Bei 1 bis 90 proz. Salzsäure steigt in Filtrierpapier HCl ebenso hoch wie das Wasser, bei 1 bis 10 volproz H_2SO_4 ist das gleiche zu beobachten, und zwar gilt dies für alle untersuchten Fasern; dabei konz. sich oft im oberen Teile der aufgestiegenen Fl. die H_2SO_4 (durch Verdunstung des Wassers?) und bräunt die Faser. Auch NH_3 steigt ebenso hoch wie das Wasser, während bei KOH dies nur in stärkerer (1 bis 0,125 proz.) Lsg. der Fall ist, in verdünnterer das Wasser höher steigt. Kolloides Ag steigt in Filtrierpapier, in Baumwolle und Wolle ebenso hoch wie das Wasser, während es in Seide und Leinen weit gegen dieses zurückbleibt. Nun folgen Versuche mit Salzlsgg., die aber keine Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen. Als Kuriosum ist vielleicht zu erwähnen, daß aus Jodkalium sich Jod abscheidet. (Sollte das nicht auf Lichtwirkung zurückzuführen sein? Der Ref.) Auch die Versuche mit wechselnder Konz. von Säuren, Alkalien und Salzen sind nicht weiter bemerkenswert, höchstens ist hervorzuheben, daß für versch. Faserstoffe die Reihenfolge der Steighöhe derselben Substanz ziemlich unabhängig von der Konz. der Lsg. ist. Durch eine Kapillaranalyse der Salzsole von Rheinfelden konnte der Vf. in Übereinstimmung mit früheren Analysen namentlich von Treadwell nachweisen, daß dieselbe kein J', wohl aber Br' enthält. Die Kapillaranalyse der Milch zeigte, daß die versch. Bestandteile derselben versch. hoch aufsteigen, daß man also hieraus auf die Beschaffenheit der Milch Rückschlüsse machen kann. Ein Zusatz von Wasser erhöht die Steighöhe. Der Vf. sagt aber selbst, daß erst die Zukunft lehren wird, ob etwas von der Kapillaranalyse für die prak-

Digitized by Google

tische Milchunters. zu erhoffen sein wird. Darauf beschäftigt sich der Vf. mit der Kapillaranalyse des Weines, die vornehmlich dazu dienen kann, künstliche Färbungen dieses Getränkes unter Mitwirkung spektroskopischer Prüfung der gefärbten Zone zu ermitteln. Auch versch. Biersorten hat der Vf. kapillaranalytisch untersucht. Bei der Kapillaranalyse von Trinkwässern kann man im Papierstreifen Nitrite, wenn sie nicht nur in Spuren zugegen sind, nachweisen. Besonders macht sich aber die Anwesenheit von Eisen in diesen und in Mineralwässern durch Auftreten einer gelben Zone im obersten Teile des Filtrierpapiers bemerkbar. Oft färbt sich auch namentlich bei einem stärkeren Eisengehalt die Eintauchzone gelblich. Farbstoffe in Nahrungsmitteln, z. B. Butter und Margarine, können aus dem alkoholischen Auszuge, in Himbeersaft auch direkt nach Verd. mit Wasser kapillaranalytisch erkannt werden. Dann hat der Vf. alkoholische Pflanzenauszüge der Kapillaranalyse unterworfen, wobei sehr charakteristisch gefärbte Zonen auftraten. Auch für die physiologische Chemie läßt sich die Kapillaranalyse mit gutem Erfolge anwenden, z. B. zu Harnunterss., wobei die einzelnen Zonen den bekannten harnanalytischen Proben unterworfen werden. Man kann auf diese Weise sämtliche im Harne vorkommenden normalen und pathologischen Bestandteile erkennen.

Im Anschlusse an die Unterss. von Holmgren[1] berichtet Zd. Skraup[2] über Versuche, die er über das Aufsteigen versch. Elektrolyte und Nichtelektrolyte in Filtrierpapierstreifen angestellt hat. Es zeigte sich, daß Säuren und Basen von einer bestimmten Konz. an abwärts nicht so hoch aufsteigen wie das Lsg-wasser. In äqu. Konz. steigen schwache Säuren bedeutend höher als starke. Barium- und Calciumhydroxyd haben geringere Steighöhen als die Alkalien, Äthylamin dagegen größere. Salze steigen im allgemeinen viel höher auf als äqu. Lsgg. der in ihnen enthaltenen Basen und Säuren; oft steigen die Salze gerade so hoch wie das Lsg-wasser. Offenbar rührt dies daher, daß Salze, wenigstens Alkalisalze, von porösen Substanzen sehr wenig adsorbiert werden. Eine Hydrolyse der Salze läßt sich bei diesen Kapillarversuchen sehr leicht nachweisen, die Hydrolysenprodukte steigen dann in derselben Zeit ungleich hoch auf. Schon bei NaCl und Na_2SO_4 ist eine geringe Hydrolyse durch das Papier nachzuweisen. Nichtelektrolyte steigen

1) Biochem. Z. **14**. 181 bis 208; Z. Koll. **4**. 219 bis 222 (Rf. Jahrb. Elch. **15**. 510).

2) Monatsh. f. Chem. **30**. 675 bis 680 und 773 bis 824.

Digitized by Google

ebenso rasch auf wie das Wasser. Ferner hat Skraup die Aufsteigversuche auch an anderen porösen Materialien untersucht, doch traten hier Schwierigkeiten auf. Auch der Einfluß den Papierbeschaffenheit studierte er. Endlich wiederholte er die Holmgrenschen Versuche des Ausbreitens eines Tropfens in Fließpapier.

Das Problem des Aufsteigens von Salzlsgg. in Filtrierpapier ist von R. Krulla[1] zum ersten Male mathematisch formuliert worden, nachdem schon die eben erwähnte Arbeit von Holmgren Anfänge zur quantitativen Verwendung der Verbreitung von Salzlsgg. in Fließpapier enthält. Leider ist es unmöglich, auf die scharfsinnigen Ableitungen des Vf. auszugsweise einzugehen, es soll nur betont werden, daß der Vf. einen analytischen Ausdruck für die Kurve des Aufsteigens eines Salzes in Filtrierpapier gefunden hat, der für eine ganze Reihe von Salzen experimentell belegt werden konnte. Für Salzgemische ergab sich, daß Salze mit ganz versch. Ionen sich gegenseitig nicht beeinflussen, jedes Salz steigt im Gemische so auf, als wenn es in gleicher Konz. allein aufstiege. Salze mit einem gemeinschaftlichen Ion dagegen beeinflussen sich ebenso, wie sie gegenseitig ihre Diss. beeinflussen. Es scheint somit, als ob um so mehr von einem Salze adsorbiert würde, je größer die Konz. seiner Dissprodukte ist. Jedem Salze kommt eine Konst. α zu, die seine Adsorbierbarkeit im Vergleiche mit anderen Salzen ausdrückt. So läßt sich durch Bestimmung dieses α sowohl eine qualitative als quantitative Analysenmethode auf die Ableitungen des Vf. gründen.

L. Pelet-Jolivet[2] machte speziell Versuche über den kapillaren Aufstieg der Farbstoffe. In Textilstoffen ist der kapillare Aufstieg von Farbstoffen dann gering, wenn sie sich auf denselben leicht fixieren lassen. In tierischen Stoffen ist der Aufstieg besonders gering bei Farbstoffen, deren kolloider Charakter stark ausgeprägt ist. Je nach der Ladung der stark wirkenden Ionen ($H^{\cdot}$, OH' und mehrwertige Ionen) der Elektrolyten erniedrigen oder erhöhen dieselben den Aufstieg. Bei Kristallponceau geben pos. Ionen eine Erniedrigung, neg. aber ausnahmsweise keine Erhöhung der Steighöhe. Ferner hat die Breite des eintauchenden Streifens eine gewisse, aber geringe Einwirkung, auch die Eintauchtiefe ist von Einfluß. Die Versuchsdauer erhöht den Aufstieg, Temp-erhöhung erniedrigt ihn im allgemeinen. Zum Schlusse stellt der Vf. die Perrinschen Gesetze der Kontaktelektrisierung, die Gesetze der Kolloidfällung und

1) Z. physik. Chem. **66**. 307 bis 348.
2) Z. Koll. **5**. 238 bis 243.

Digitized by Google

die des kapillaren Farbstoffaufstiegs unter dem Einfluß von Elektrolyten zusammen. In den meisten Fällen mit wenigen Ausnahmen ist dabei Übereinstimmung zu bemerken.

Ähnlich wie Davis, der beobachtete, daß von Kohle Jod aus seinen Lsgg. zuerst schnell unter Adsorption, d. h. Verdichtung an der Oberfläche aufgenommen wird, während es später langsam ins Innere der Kohle diffundiert, konnte das gleiche auch Mc Bain[1] für Wasserstoff erkennen. Der Adsorptionsvorgang ist in einigen Minuten bei der Temp. der flüssigen Luft vollendet, dann tritt der Diffusionsvorgang in die Erscheinung, und dessen Gleichgewicht ist in ca 12 Stunden erreicht. Daß diese Anschauung richtig ist, wurde dadurch erkannt, daß die Kohle, nachdem sie zunächst kurze Zeit einem hohen H_2-Druck ausgesetzt war, bei niederem Gasdruck zunächst Wasserstoff abgab und dann langsam durch Diffusion desselben ins Innere wieder aufnahm. Die Lsl. ist der Quadratwurzel des Druckes proportional, woraus folgt, daß der gelöste Wasserstoff in Atome gespalten ist. Der Vf. bezeichnet den Vorgang der Aufnahme von H_2 durch Kohle als Sorption, und will den Ausdruck Adsorption auf die reine Oberflächenkondensation beschränkt wissen.

Eine Unters. über die Aufnahme von CO_2 durch Kohle, welche von Geddes[2] ausgeführt worden ist, hat die Gültigkeit des Gesetzes $v = ap^n$, wo v das Vol. CO_2, welches von 1 ccm Kohle festgehalten wird, p der CO_2-Druck bedeutet, ergeben. Es ist dies das bekannte Adsorptionsgesetz. Dasselbe gilt für versch. Tempp. Mit steigender Temp. nimmt die Adsorption ab. Der Vorgang ist nicht ganz vollkommen reversibel, die bei Druckabnahme gemessenen zurückgehaltenen Gasvolumina stehen nicht in so sicherer Beziehung zueinander wie oben, da die Kurve der Logarithmen keine ganz geraden Linien sind. Der Vf. gibt an, daß das Gleichgewicht nach 24 Stunden fast vollständig erreicht sei. Die unvollkommene Reversibilität könnte aber nach der Meinung des Ref. auf einen nachträglich langsam verlaufenden Lsg-vorgang des Gases durch die Kohle zurückzuführen sein, wie dies ja für Wasserstoff von Mc Bain nachgewiesen worden ist.

Eine von Albert Ritzel[3] durchgeführte Unters. über die Aufnahme von Uran X aus Uranylnitratlsgg. durch Kohle hat gezeigt, daß die Gschw. der Aufnahme zunächst sehr groß ist, dann aber stark abfällt. Nach ca. 10 Tagen ist Gleichgewicht eingetreten, welches

1) Z. physik. Chem. **68**. 471 bis 497; Phil. Mag. [6] **18**. 916 bis 935.
2) Ann. Phys. [4] **29**. 797 bis 808.
3) Z. physik. Chem. **67**. 724 bis 761.

Digitized by Google

dem Henryschen Verteilungsgesetze entspricht. Der Gang der Aufnahme ist sicher der, daß zunächst das Uran X von der Kohle adsorbiert wird, dann aber ins Innere diffundiert und eine Lsg. in der Kohle bildet. Mißt man die Abhängigkeit der Konstt. $K = \frac{c_K}{c_L}$ von der Konz. des Uranylnitrates in der Lsg., so zeigt sich, daß mit abnehmender Uranylnitratkonz. auch die Konst. abnimmt und aus der Kurve dieser Abhängigkeit kann man extrapolieren, daß für die Konz. $= 0$ auch $K = 0$ wird. Daher wird von einer Kohle, die Uran X aufgenommen hat, an reines Wasser nichts, dagegen wohl an Uranylnitratlsg. soviel abgegeben, daß das Gleichgewicht eintritt, der Vorgang ist also reversibel. Auch an Säuren und wenig an Alkalien wird von der mit Uran X beladenen Kohle abgegeben, die auftretenden Gleichgewichte gehorchen dem Henryschen Gesetze, wenn man es schreibt $c_L = \text{konst.}\ (c_K - K)$, wo K eine Konst. ist. Nun zeigte es sich, daß bei der Aufnahme von Uran X durch Kohle aus Uranylnitrat, welches vorher noch nicht mit Kohle in Berührung war, der Wert der Henryschen Konstt. größer ist als bei Uranylnitrat, welches schon mit Kohle zwecks Aufnahme von Uran X behandelt worden war. Ritzel konnte zeigen, daß dieses Mehr durch Ggw. anderer Radioelemente bedingt ist, die die Aufnahme beeinflussen; denn erstens geht durch vorheriges Kochen der Lsg. der Wert der Konstt. herunter und zweitens wird bei Ggw. von Thoriumnitrat überhaupt kein Uran X von der Kohle aufgenommen.

Auch von Boyle[1] wurden im Rutherfordschen Laboratorium Unterss. über die Aufnahme von Thoriumemanation durch versch. Kohlesorten gemacht. Dabei wurde aber nicht der Mechanismus der Aufnahme untersucht, sondern es wurde nur festgestellt, daß die Natur der Kohle die aufgenommene Menge bedingt, daß diese abnimmt mit wachsender Schnelligkeit des Gasstromes, mit abnehmender Oberflächengröße der Kohle und mit steigender Temp.

Es war von Glaßner und Suida[2] auf Grund eingehender Versuche die Ansicht ausgesprochen worden, daß die entfärbende Kraft versch. Kohlen mit ihrem Gehalte an Stickstoff und gleichzeitig beträchtlichem Aschengehalt in Parallele stehe, und daß dieselbe wahrscheinlich durch einen Gehalt an polymeren Cyanverbb. bedingt sei, da eine wenig adsorbierende stickstoffhaltige Kohle durch Glühen mit Pottasche in eine stark entfärbende umgewandelt werden kann.

---

1) Phil. Mag. [6] **17**. 374 bis 389.
2) Ann. Chem. **357**. 95 bis 128.

Digitized by Google

Pelet und Mazzoli[1] untersuchten neuerdings eine große Reihe käuflicher Kohlesorten auf ihre entfärbende Kraft, konnten aber keine Parallele zwischen dieser und ihrem Stickstoffgehalte auffinden. Auskochen der versch. Kohlesorten mit Lsgg. von HCl, H_2SO_4, NaOH und gründliches Auswaschen ändert die entfärbende Kraft so gut wie gar nicht. Denselben Befund hatten aber auch schon Glaßner und Suida gehabt. Trotzdem glauben Pelet und Mazzoli die Ansicht jener Forscher von dem maßgebenden Einfluß des Vorhandenseins cyanogener Gruppen in den Kohlen für ihre entfärbende Kraft widerlegt zu haben.

Michaelis und Rona[2] zeigten zunächst, daß die Adsorption von Aceton durch Tierkohle ein reversibler Prozeß ist, sie konnten weiter nachweisen, daß zwei gleichzeitig adsorbierte Stoffe sich gegenseitig in ihrer Adsorption beschränken (Aceton und Essigsäure), und zwar wird die Adsorption eines Stoffes durch einen zweiten um so mehr erniedrigt, je stärker der zweite Stoff die Oberflächenspannung des Lsg-mittels erniedrigt. So wirken die Alkohole um so mehr verdrängend, je höher man in der homologen Reihe aufsteigt. Die Adsorption von Albumosen durch Kohle und Kaolin ist anderer Art, erstens werden Albumosen gleichstark unabhängig von dem Vol. der Lsg. und zwar so gut wie vollkommen vom Adsorbens aufgenommen und die Adsorption ist irreversibel, die Albumosen lassen sich durch z. B. Aceton weder verdrängen, noch beeinflussen sie die Adsorption des Acetons. Die Vff. glauben, daß im Falle der Adsorption des Eiweißes elektrische Potentialdifferenzen ausschlaggebend sind im Gegensatze zur rein mechanischen Adsorption, die zu einem reversiblen Gleichgewichte führt.

Im Anschlusse an diese Arbeit sei eine Unters. von Landsteiner und Raubitschek[3] über die Adsorption von Immunstoffen erwähnt, die mehr qualitativ das Verhalten von Agglutininen und Toxinen gegen Eiweißstoffe einfacher Art behandelt, die aber naturgemäß ein mehr biologisches Interesse bietet.

Weiter untersuchten dann Rona und Michaelis[4] die Adsorption von Traubenzucker und Rohrzucker durch Kohle. Es findet eine mechanische reversible Adsorption statt, aber die Adsorptionsisotherme ist nicht streng erfüllt; denn die Kurve:

---

1) Bull. soc. chim. [4] 5. 1011 bis 1019.
2) Biochem. Z. 15. 196 bis 216.
3) Ib. 15. 33 bis 51.
4) Ib. 16. 489 bis 498.

Digitized by Google

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{p} \log \left(\frac{a-x}{v} \right)$$

ist keine vollkommene Gerade, sondern ist etwas gekrümmt. Rohr- und Traubenzucker setzen nun die Oberflächenspannung des Wassers nicht herab, sondern erhöhen dieselbe minimal, und doch werden sie von Kohle adsorbiert. Aber die Vff. weisen mit Recht darauf hin, daß man ja die Grenzflächenspannung zwischen Kohle und wäss. Lsg., auf die es hier ankommt, nicht kennt. Ferner wird ein Stoff adsorbiert, wenn er die Kompressibilität des Lsg-mittels erhöht, und endlich, wenn er durch Erhöhung des Druckes löslicher wird. Diese Verhältnisse sind noch für die Zucker unbekannt.

Im Anschlusse an die Versuche von Michaelis über die Adsorption versch. Stoffe durch Kohle und Kaolin empfiehlt Rohland[1] an Stelle des Kaolins, welcher unplastisch sei, die dunkel gefärbten, hochplastischen Tone und beschreibt deren Adsorptionsfähigkeit indifferenten Stoffen, Elektrolyten und Farbstoffen künstlicher und natürlicher (biologischer) Herkunft gegenüber.

Knochen-, Holzkohle, Koks und Retortengraphit adsorbieren[2] aus verd. wäss. Lsgg. von Goldchlorid, -bromid, -jodid und Kaliumgoldcyanid das Gold vollkommen, während z. B. Cl' in Lsg. bleibt. Das Salz erleidet also Zers. Es ist gleichgültig, ob die Kohle mit der Lsg. geschüttelt oder nur in die Lsg. eingehängt wird, der Endeffekt ist derselbe. Ggw. anderer Salze stört die Erscheinung nicht. Aus der Kohle wird durch Königs-, Chlor- oder Bromwasser das Gold leicht wieder herausgelöst. Das Maximum der Adsorptionsfähigkeit wurde nicht bestimmt.

Die schon bekannte Erscheinung, daß von Koks aus Goldlsgg. Gold, aus Ferrichloridlsgg. Eisen aufgenommen wird, wurde von Tingle[3] insofern quantitativ untersucht, als er nach Filtration einer gemessenen Lsg. von bestimmtem Gehalte die Konz. der entsprechenden Kationen im Filtrate maß. Es zeigte sich namentlich bei Gold- und basischen Ferrichloridlsgg. eine bedeutende Abnahme (bis ca. 74 %). Zum Teil trat auch eine Reduktion des Ferrieisens zu Ferroeisen ein. Der Vf. meint, daß der Schwefelgehalt des Kokses die Hauptrolle bei der Erscheinung spielt. Nach der Meinung des Ref. hätte aber auch unbedingt eine Messung der Azidität der Lsg. vor und nach der Filtration stattfinden müssen, um einen tieferen Einblick in das Wesen der Erscheinung zu gewinnen.

1) Biochem. Z. **17**. 220 bis 224.
2) S. Brussow, Z. Koll. **5**. 137 bis 138.
3) J. Am. Chem. Soc. **31**. 461 bis 463.

Digitized by Google

Das bekannte Kohlebreiverfahren zur Abwasserreinigung wird durch D. R.-Pat. Nr. 212740 (Rothe u. Comp) dahin abgeändert, daß ein Gemisch fein gemahlener Steinkohle und Braunkohle oder Torf dem zu klärenden Wasser beigemischt wird. Außerdem werden noch geringe Mengen von Schwermetallsalzen zugesetzt. Das Absetzen des Schlammes erfolgt in viel kürzerer Zeit als beim alten Kohlebreiverfahren, offenbar, da die Steinkohleteilchen die Flocken beschweren, es ist auch weniger Schwermetallzusatz notwendig wie dort und der Schlamm verbrennt leichter und ist vergasungsfähig.

Zur Prüfung der Ursache der Wirkung frisch gefällten und ausgewaschenen Eisenoxydgels als Gegenmittel der Arsenigsäurevergiftung hatte W. Biltz auf konstante Mengen von Fe_2O_3-Gel wachsende Mengen von arseniger Säure bei Ggw. von 10% KCl einwirken lassen. Er hatte dabei gefunden, daß das Verhältnis der fünften Potenz des vom Eisenoxyd festgehaltenen Anteils der arsenigen Säure zur Menge derselben, welche in der Lsg. verblieb, konstant ist, und hatte daraus geschlossen, daß die Verteilung der arsenigen Säure zwischen Fe_2O_3 und die Lsg. sich nach dem Adsorptionsgesetze regelt. A. Reychler[1] hält diesen Beweis nicht für ausreichend, glaubt vielmehr an eine chem. Rk. zwischen $As(OH)_3$ als Säure und Fe_2O_3. Das dabei entstehende Salz ist weitgehend hydrolytisch gespalten. Der Vf. berechnet nun nach dem Massenwirkungsgesetze die Hydrolysenkonstt. für die Annahmen, daß $As(OH)_3$ als einbasische, zweibasische bzw. dreibasische Säure fungiert und findet die Werte für den letzten Fall in der Tat konstant. Der Vf. ist deshalb geneigt, zwischen arseniger Säure und Eisenoxyd (auch Aluminiumoxyd) eine Salzbildung anzunehmen.

Weiter sucht dann der Vf. seine chem. Theorie der Adsorption auch auf die von Freundlich untersuchte Verteilung versch. org. Säuren zwischen wäss. Lsg. und Tierkohle auszudehnen, und man muß zugestehen, mit dem besten Erfolge. Er geht dabei von der Voraussetzung aus, daß die Kohle noch gewisse basische Gruppen enthält, die mit den schwachen Säuren stark hydrolytisch gespaltene Salze einer schwachen Basis mit einer schwachen Säure geben können. Er rechnet mit dieser Annahme eine ganze Reihe von Beispielen einbasischer Säuren mit Hilfe der Freundlichschen Versuchsergebnisse durch, und findet in der Tat gut konstante Werte der Hydrolysenkonstt. Besonders spricht noch für seine Ansicht die Tatsache, daß deren Werte viel weniger konstant ausfallen bei stärkeren Säuren,

1) J. chim.-phys. 7. 362 bis 368 und 497 bis 510.

Digitized by Google

z. B. der Trichloressigsäure. Die Konstanz dieser Hydrolysenkonst. ist ebenfalls sehr gut bei mehrbasischen org. Säuren, wenn man ihre größtmögliche Basizität der Rechnung zugrunde legt. Endlich verwertet er seine Befunde für eine Theorie der Kolloide, indem er die Hydrosole als Elektrolyte auffaßt, welche als solche Ionenrkk. und Diss-beeinflussungen fähig sind, und kommt somit auf die wohl jetzt allgemein anerkannte Theorie der kolloiden Lsgg. Auf jeden Fall sind die Ausführungen des Vf. der Beachtung im Kreise der Kolloidchemiker wert, wenn sie auch sicher nicht für alle Fälle Gültigkeit haben. Wie will z. B. der Vf. die Adsorption von Alkali durch Tierkohle erklären? Er müßte dann in der Tierkohle auch saure Gruppen annehmen. Wie soll ferner die erst schnell sich vollendende Adsorption von Jod und H_2, die dann mit der Zeit in eine starre Lsg. übergeht, nach der Theorie des Vf. zustande kommen?

Paul Frion[1] hat durch drei versch. Methoden, die ihm aber nur sehr angenäherte Resultate geliefert haben, also eigentlich mit unzureichenden experimentellen Mitteln, die Menge von $Mg^{\cdot\cdot}$ und $La^{\cdot\cdot\cdot}$, welche von ausfallendem $BaSO_4$ unter versch. Bedingungen mit niedergerissen werden, zu bestimmen gesucht. Die Resultate stehen mit den Perrinschen Regeln der Kontaktelektrisierung im Einklange. Am meisten wird von dem gelösten Stoffe in alkalischer, weniger in neutraler und am wenigsten in saurer Lsg. von $BaSO_4$ mit niedergerissen. Aus verd. Lsg. des lsl. Stoffes wird relativ viel mehr als aus konz. Lsg. festgehalten (das deutet auf die Gültigkeit des Adsorptionsgesetzes hin). Von dreiwertigen Kationen wird viel mehr niedergerissen als von zweiwertigen. Der Niederschlag reißt um so mehr mit nieder, je verd. die Lsgg. der Stoffe sind, aus denen er sich bildet.

Durch Versuche, die Creighton[2] über die Aufnahme von Aluminium durch $BaSO_4$, welches in einer SO_4'' und Aluminiumchlorid enthaltenden Lsg. durch $BaCl_2$ in der Siedehitze gefällt wurde, angestellt hatte, zeigte sich, daß proportional dem Gewichte des angewendeten Ammoniumsulfates bei konstanten Mengen von Aluminiumchlorid der Grad der Verunreinigung des $BaSO_4$ steigt. Bei konstanter Ammonsulfat-, also $BaSO_4$-Menge steigt zuerst mit wachsender Menge des Aluminiumchlorids die Menge des aufgenommenen Aluminiums und wird dann konstant. Der Vf. sieht diese Befunde als einen Anhalt dafür an, daß es sich um ein Beispiel der Bildung einer festen Lsg. handelt.

1) J. chim.-phys. **7**. 101 bis 116.
2) Z. anorg. Chem. **63**. 53 bis 85.

Digitized by Google

Künstliche Zeolithe, die sogenannten Permutite, werden neuerdings bekanntlich in ausgedehntem Maße zur Kesselwasserreinigung verwendet. Es ist deshalb dankenswert, daß P. Siedler[1] von der Firma Riedel einen Überblick über die Darst. und Verwendung der künstlichen Zeolithe gibt. Die Alkalizeolithe sind imstande das Alkali gegen Kalk und Magnesia im Wasser auszutauschen, dieses also seiner ganzen Härte zu berauben. Der schließlich erschöpfte, d. h. ganz in Kalk- und Magnesiazeolith umgewandelte Natronzeolith wird dann durch Behandlung mit NaCl-Lsg. wieder vollkommen in Natronzeolith zurückverwandelt, permutiert. Der Permutit kann aber auch zur Enteisenung und Befreiung des Wassers von Mangan dienen, im letzteren Falle wird er außerdem mit Permanganat behandelt. Natürlich ist es umgekehrt möglich, mit Hilfe eines Permutits Salze bestimmter Zus. in Lsg. darzustellen. Endlich kann man Calciumpermutite verwenden, um Melasse zu filtrieren und sie dadurch von Kali zu befreien. Das Calcium wird dann noch in der Melasse ebenso durch Permutite gegen Natron ausgetauscht, und auf diese Weise ein wohlschmeckendes Futtermittel erhalten.

Man hat feststellen können, daß in vielen Fällen die Desinfektionskraft von Substanzen Bakterien gegenüber mit der Größe der Adsorption wächst. In der Tat wirken auch solche Desinfektionsmittel am stärksten in wäss. Lsg. Nach Unterss. H. Bechholds[2] muß man aber zwischen Entw-hemmung und Abtötung unterscheiden. Endlich sind auch individuelle Wirkungen der Desinfektionsmittel versch. Bakterien gegenüber deutlich zu erkennen. Wenn auch die Adsorption des Desinfiziens durch die Bakterien in erster Linie in Betracht zu ziehen ist, so muß man doch unter Umständen auch chem. Wirkungen annehmen.

Koagulation, Agglutinierung.

Nach Raffo entsteht kolloider Schwefel durch Eintropfen einer $Na_2S_2O_3$-Lsg. in stark gekühlte konz. H_2SO_4. The Svedberg[3] hat durch Verd. mit Wasser, Fällen mit NaCl, Dekantieren und Abzentrifugieren und öftere Wiederholung dieser Operationen den kolloiden Schwefel von dem unlsl. befreit und jenen auch frei von SO_4'' erhalten. Mit solchem Material hat nun der Vf. ein Gleichgewicht studiert, welches bisher noch nicht beobachtet worden war, nämlich

1) Z. angew. Chem. **22**. 1019 bis 1024.
2) Z. Koll. **5**. 22 bis 25.
3) Ib. **4**. 49 bis 54.

Digitized by Google

das Gleichgewicht zwischen einer kolloiden Lsg. und einem kolloiden Niederschlage in Abhängigkeit von der Temp. bei versch. Salzkonzz. Es zeigte sich, daß die Abhängigkeit des Proz-gehaltes an kolloid gelöstem Schwefel für jede Salzkonz. von der Temp. einer Exponentiallinie folgt, d. h. die Menge des gelösten Schwefels zuerst langsam, dann sehr rasch steigt. Daher ergibt auch die Abhängigkeit des log nat Proz. Schwefel von der Temp. eine gerade Linie. Die Neigungen derselben werden mit steigendem Salzgehalte immer kleiner. Diese Neigung ist das Charakteristikum für den Salzgehalt, nicht eine bestimmte Lage der Linie im Achsensystem. Endlich ist das wichtigste Resultat, daß für äquimol. Konzz. Salze mit versch. Anionen gleichen Neigungswinkel der Geraden besitzen, so daß $\ln c = K \cdot t$, wo c = Konz. des Schwefels, t = Temp. Da nun $K = f(n)$, d. h. Funktion der Normalität ist, so folgt $c = e^{f(n) \cdot t}$.

Die Versuche über die Wirkung von Elektrolyten auf Metallsole wurden von Burton[1] auch auf das Kupfersol, dargestellt nach der Bredigschen Zerstäubungsmethode in Leitf-wasser, ausgedehnt. Sie haben deshalb besonderes Interesse, weil das Kupfersol pos. Ladung besitzt. Die Elektrolytwirkung wurde wieder so untersucht, daß Burton die Wanderungsgschw. des Soles und ihre Änderung durch den Elektrolytzusatz maß. Es zeigte sich, daß die größte Koagulationsgschw. im isoelektrischen Punkte, dann also, wenn die Teilchen nicht wandern, statthat. Ferner wurde gefunden, daß das Anion die Änderung der Wanderungsgschw. in erster Linie bedingt, und daß diese Änderung für äqu. Mengen der Anionen gleicher Äquivalenz gleich ist, mit steigender Äquivalenz stark ansteigt. Bei mehrwertigen Anionen tritt sogar, wenn sie in größerer Menge zutreten, Umladung ein. Die beigegebenen Kurven zeigen aber gleichzeitig, worauf der Vf. nicht hinweist, daß mehrwertige Kationen entschieden der Wirkung der mehrwertigen Anionen entgegenwirken. Das tritt deutlich am Aluminiumsulfat zutage.

Weiter sind zwei Arbeiten von N. Pappadà[2] über die Natur der Koagulation zu erwähnen. Durch Prüfung der Fällungswirkung von Salzen auf verd. Hydrosole der Kieselsäure, des Berliner Blaus, Eisenkupfercyanürs (soll wohl heißen Kupferferrocyanid?) und Silbers, also Lsgg. lauter neg. geladener Kolloide, ist der Vf. zu folgenden Gesetzmäßigkeiten gelangt: Unabhängig von der Natur des Anions hängt die koagulierende Wirkung eines Elektrolyten von der Diffusions-

1) Phil. Mag. [6], **17**. 583 bis 597.
2) Z. Koll. **4**. 56 bis 58.

Digitized by Google

gschw. und der elektrischen Ladung des Kations ab und wächst mit diesen, wenn man die Elektrolyte hinsichtlich ihrer Konz. als chem. äqu. betrachtet. Die Koagulation wird hervorgerufen durch Stöße, die die Kolloidteilchen durch die Ionen empfangen, und durch Entziehung der Ladung der Teilchen durch die diesen entgegensetzt geladenen Ionen. Zwar sind diese Sätze richtig, aber auch für die Zeit des Erscheinens dieses Aufsatzes unvollständig; schon damals hatte die Kolloidchemie durch deutsche und französische Forscher viel weitgehendere Aufschlüsse über die Gesetzmäßigkeiten der Koagulation z. B. auch den Einfluß der Anionen erhalten, ferner ist das abweichende Verhalten des Eisenoxydsols, welches Pappadà offenbar rätselhaft erscheint, schon damals nur als eine natürliche Folge der pos. Ladung desselben erkannt worden.

Von Righi ist auf die fällende Wirkung der α-Radiumstrahlen neg. Hydrosolen (Eiweiß) gegenüber und der β-Strahlen auf pos. Hydrosole hingewiesen worden, mit dem Zusatze, daß die Koagulation auf die neutralisierende Wirkung von Ionen zurückzuführen sei. Pappadà[1] erblickt darin eine wichtige Bestätigung seiner Theorie der Kolloide. Es sei aber hinzugefügt, daß der Vf. nicht etwa der erste war, der eine solche Theorie aufstellte. Er entw. nochmals seine Theorie, welche sich hauptsächlich auf die versch. Diffusionsgschw. der Ionen eines Elektrolyten stützt, und welche annimmt, daß die Ionenstöße es sind, die die Koagulation und Ladungsentziehung bedingen.

Die vielumstrittene Volhardsche Chlorbestimmungsmethode hat durch Rothmund und Burgstaller[2] eine neue Bearbeitung erfahren, die wohl definitiv die Verhältnisse klärt. Hiernach hängt es lediglich von der Oberflächengröße des Chlorsilbers ab, ob beim Zurücktitrieren des überschüssig zugesetzten Silbernitrates mit Rhodanammon sich etwa zum Schlusse Chlorsilber mit diesem umsetzt, denn da AgSCN eine geringere Lsl. als AgCl hat, ist die Titration des überschüssigen $AgNO_3$ mit NH_4SCN ohne Abfiltrieren des AgCl nur möglich, wenn die Rk. $AgCl + SCN' \rightarrow AgSCN + Cl'$ eine sehr geringe Gschw. hat. Die hat sie aber nur dann, wenn das AgCl sich zusammengeballt hat, also eine möglichst kleine Oberfläche besitzt. Das geschieht nur dann, wenn ziemlich große Chlorionenmengen in nicht zu kleiner Konz. vorhanden sind. Aber man kann durch Schütteln mit Äther eine Fl. mit fein aufgeschlämmtem AgCl klären und erhält dann

1) Z. Koll. **4**. 214 bis 216.
2) Z. anorg. Chem. **63**. 333 bis 336.

Digitized by Google

richtige Resultate. Günstig für das Zusammenballen wirkt ein großer Überschuß an $AgNO_3$, ungünstig ein Zusatz von überschüssigem NH_4SCN und Zurücktitrieren desselben mit $AgNO_3$.

Um zu ermitteln, ob die durch Umsetzung zwischen lsl. Phosphaten bzw. Silikaten und Aluminium- bzw. Ferrisalzen entstehenden Niederschläge chem. Verbb. oder Gemische sind, haben Foote, Scholes und Langley[1] solche Niederschläge mit versch. Gehalte der Komponenten dargestellt und ihren Wassergehalt bei der Tension gesättigten Wasserdampfes bei Zimmertemp. bestimmt. Es zeigte sich, daß der Wassergehalt der Niederschläge stets höher ist als der der reinen Komponenten. Außerdem ist die Kurve ganz stetig. Das zeigt, daß hier feste Lsgg. von Wasser in den Gemischen vorliegen. Nur die Kurve für die Niederschläge aus Phosphat und Aluminiumoxyd besitzt beim Punkte $AlPO_4$ eine stärkere Unstetigkeit, so daß vielleicht hier eine Verb. bestimmter stöchiometrischer Zus. vorliegt.

Wasserglaslsg. gibt mit Methylenblau als HCl-Verb. einen Niederschlag. Um die Zus. der Fällung zu bestimmen, hat Pelet-Jolivet[2] dieselbe filtriert, einmal mit Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet, abermals gewaschen, bis im Waschwasser kein Cl' mehr nachzuweisen war, und hat endlich den bei 105° getrockneten Niederschlag analysiert. Nach dieser allerdings viele Fehlerquellen einschließenden und ungenauen (wegen der Filtration auch theoretisch nicht einwandfreien) Methode konnte, als konstante Mengen Wasserglas mit wachsenden Mengen Methylenblau gemischt wurden, der Vf. die annähernde Gültigkeit des Adsorptionsgesetzes für die Aufnahme des Methylenblaus durch den Niederschlag erkennen. Starkwirkende (mehrwertige und H') pos. Ionen erhöhen die Menge des neg. Bestandteils in der Adsorptionsverb., starkwirkende (mehrwertige und OH') neg. Ionen umgekehrt die Menge des pos. Bestandteiles. Methylenblau nimmt auch Jod aus KJ-Lsg. nach den Regeln des Adsorptionsgesetzes auf[3], nachdem das HCl-Salz in das HJ-Salz umgewandelt worden ist. Wahrscheinlich gilt dieses Gesetz auch für die Aufnahme von Polysulfiden durch basische Farbstoffe. Pikrate von Kohlenwasserstoffen und β-Naphtol bilden sich nur bei Ggw. von Säuren.[4] Bei äqu. Konz. ist die Wirkung der Säuren proportional ihrem Diss-grad. Andere starkwirkende Kationen haben hier keine Wirkung. Das Gleichgewicht wird erst in zwei Tagen erreicht,

1) J. Am Chem. Soc. **31**. 1020 bis 1027.
2) Z. Koll. **5**. 85 bis 91 und Bull. soc. chim. [4] **5**. 540 bis 546.
3) Siehe auch Pelet-Jolivet und Siegrist, Bull. soc. chim. [4] **5**. 626 bis 628.
4) Siehe auch P.-J. und Henny, Bull. soc. chim. [4] **5**. 623 bis 626.

Digitized by Google

es tritt aber auch hier bei überall gleicher Säuremenge anscheinend die Adsorptionsisotherme zutage. Wahrscheinlich kann dieselbe aber auch in einigen Fällen durch partielle Diss. wohl definierter chem. Verbb. auftreten.

Eine Fortsetzung der Studien von B. H. Buxton[1] über kolloide Flockung beschäftigt sich hauptsächlich mit dem Temp-einfluß auf dieselbe. Mit ansteigender Temp. verbreitern sich die Flockungszonen der Einwirkung von Elektrolyten auf Hydrosole, das Fällungsoptimum erfährt aber keine merkliche Verschiebung. Bei der gegenseitigen Ausfällung von entgegengesetzt geladenen Hydrosolen ist das aber meist nicht der Fall. Bei der Fällung von neg. Hydrosolen und Bakterien durch basische Farbstoffe z. B. kann man drei Typen der Fällung unterscheiden: 1. Mit steigender Temp. steigt die Farbstoffmenge, die für das Fällungsoptimum nötig ist, sehr stark und zunehmend an bei allen reversiblen Hydrosolen, als Stärke, Agar, Kotextrakt, Mastik, 2. weniger stark und gleichförmig bei allen irreversiblen Eiweißarten und den Bakterien, welche diese Eigenschaft wohl ihrer Eiweißhülle verdanken, 3. bei allen anorg. Hydrosolen wird das Fällungsoptimum nicht durch Temp-steigerung beeinflußt. Die Menge an basischem Hydroxyd, die zur Ausflockung neg. org. Hydrosole nötig ist, ist von der Temp. unabhängig, nur Mastix bildet anscheinend eine Ausnahme. Bei nachträglicher Erhöhung der Temp. kann der für eine niedrigere Temp. geltende Ausflockungstypus ganz in den für die höhere Temp. geltenden übergehen. Nachträgliche Temp-erniedrigung ändert den Ausflockungstypus nicht. Bei der normalen Elektrolytfällung der Hydrosole und Bakterien ändert eine Verd. des Hydrosoles die Flockungszone nicht. Bei der gegenseitigen Flockung von entgegengesetzt geladenen Hydrosolen ist das Fällungsoptimum von der relativen Konz. beider Hydrosole abhängig. Wenn bei der Fällung von neg. Hydrosolen durch Elektrolyte unregelmäßige Reihen auftreten, so ist in starker Verd. des Elektrolyten keine Fällung zu beobachten, dann kommt mit steigender Elektrolytkonz. eine Fällungszone, welche sowohl von der Konz. des Elektrolyten als der des Hydrosoles abhängig ist, die Zone kolloider Flockung, dann folgt eine Nichtfällungszone und endlich die Zone elektrolytischer Flockung, welche von der Hydrosolkonz. unabhängig ist. Bei der kolloiden Flockung scheint ein Gesetz bestimmter Proportionen nahe erfüllt zu sein, aber meist divergiert die theoretische von der experimentellen Linie optimaler Flockung. Der Vf. glaubt den Grund

1) Z. Koll. 5. 138 bis 146.

Digitized by Google

dafür darin zu finden, daß bei Verd. des Hydrosoles die Teilchen desselben kleiner werden. Bei der Fällung von Serumeiweiß mit Säuren, wobei ebenfalls unregelmäßige Reihen auftreten, liegt das Fällungsoptimum der unteren Fällungszone für alle Säuren bei gleichem Titer, hier folgt diese Zone dem Gesetze bestimmter Proportionen. Bei der Lecithinfällung durch Säuren dagegen wird auch diese Fällungszone von der Konz. der Lecithinsuspension nicht beeinflußt.

Resenscheck hatte nachgewiesen, daß durch Anlegung einer Potentialdifferenz an Hefepreßsaft die Gärkraft an der Kathode eine Steigerung erfährt. Neuerdings studierte nun der Vf.[1] die Einwirkung von Eisenoxydsol auf den Preßsaft. Es zeigte sich, daß durch Eisenoxydsol Fällungen entstehen und die Gärkraft der überstehenden Lsg. abgenommen hat, nach einiger Zeit aber wieder auf den ursprünglichen Wert ansteigt. Offenbar wird durch das Eisenoxydsol ein Teil des Koenzyms gefällt, welches sich in der überstehenden Lsg. nach und nach neu bildet; denn das ausgeschiende Gel ist imstande alten und neuen Hefepreßsaft zu aktivieren. Außerdem enthält die Fällung Phosphorsäure.

Jacques Loeb[2] hatte die Agglutination an Seeigeleiern studiert und aus den entstehenden Hantelformen geschlossen, daß durch Klebrigwerden der Hülle ein Aneinanderhaften und Verschmelzen der einzelnen Eier zustande kommt. Dabei sollte eine Vergrößerung der Oberfläche eintreten. L. Michaelis[3] weist nun mit Recht darauf hin, daß nicht eine Vergrößerung, sondern eine Verkleinerung der Gesamtoberfläche eintritt, daß aber nicht das Klebrigwerden die einzige und zureichende Ursache der Agglutination, sondern die Oberflächenspannung das zusammenflockende Agens ist.

Kristallisation, Kristallisationsbehinderung, Schutzwirkung.

Interessante Studien Robert Marcs[4] zum Teil mit Walther Wenk[5] über den Kristallisationsvorgang aus wäss. übersättigter Lsg. haben zunächst ergeben, daß derselbe eine Rk. zweiter Ordnung bei allen untersuchten Salzen ist. Es wurde aber gleichzeitig festgestellt, daß die Gschw-konst. im ersten Stadium nach Einbringung der Kristallkeime in die Lsg. unverhältnismäßig viel größer als im weiteren Verlaufe der Rk. ist. Diese Abweichung sucht Marc

1) Biochem. Z. **15**. 1 bis 11.
2) Z. Koll. **3**. 113 (1908), Ref. d. Z. **17**. 308.
3) Ib. **4**. 55.
4) Z. physik. Chem. **67**. 470 bis 500.
5) Ib. **68**. 104 bis 114.

Digitized by Google

dadurch zu erklären, daß der Kristallkeim zunächst mit der Lsg. in ein schnell sich einstellendes Adsorptionsgleichgewicht tritt, wodurch die Lsg. schnell an Konz. verliert. Um hierüber Klarheit zu schaffen, haben die oben genannten Vff. die Beeinflussung der Kristallisationsgschw. durch andere lsl. Stoffe untersucht. Zwar wird durch Elektrolyte die Kristallisationsgschw. teils erhöht, teils vermindert, aber es ist nicht anzunehmen, daß diese in beträchtlichem Maße adsorbiert werden, sie bleiben unter der analytischen Nachweisbarkeit. Deshalb wurden auch Farbstoffe in den Kreis der Unters. gezogen, und da zeigte es sich, daß solche Farbstoffe, die die Kristalle nicht färben, die Gschw. der Kristallisation nicht beeinflussen, daß aber Farbstoffe, die färben, um so stärker die Kristallisationsgschw. herabsetzen, je stärker sie färbend wirken. Es kann sogar trotz Anwesenheit zahlreicher Keime die Kristallisation ganz ausbleiben. Dadurch gewinnt die Adsorptionstheorie eine starke Stütze. Dagegen wird die Auflösungsgschw., die stets viel größer als die Kristallisationsgschw. ist, auch durch Anwesenheit stark färbender Farbstoffe nicht geändert. Der Farbstoff kann also nicht mechanisch umhüllend wirken.

Reines Sahneneis stellt ein griesiges, körniges und sandiges Produkt dar; wird aber der Masse vor dem Gefrieren ein Bruchteil eines Proz. an Gelatine zugesetzt, so erhält das Eis eine weiche, sammetartige Beschaffenheit. Jerome Alexander[1] erklärt die Wirkung der Gelatine, das Sahneneis viel geschmeidiger und leichter verdaulich zu machen, richtigerweise damit, daß Gelatine als Schutzkolloid erstens die Kristallisation erschwert und zweitens eine schnelle Gerinnung des Kaseins der Sahne im Magen verhindert. Übrigens ist ein Zusatz von Gelatine und Gerstenschleim zu Kuhmilch schon von älteren Ärzten vorgeschlagen worden mit dem Zwecke, Kuhmilch für den Säuglingsmagen leichter bekömmlich zu machen. In der Tat überwiegen auch in der feinflockig gerinnenden Frauenmilch die reversiblen Albumine in ihrer Menge das irreversibel durch Säure ausfallende Kaseïn. Übrigens ist ja bekannt, daß in Gipslsgg., die für sich bereitwillig kristallisieren, bei Ggw. von selbst sehr geringen Gelatinemengen die Kristallisation vollkommen ausbleibt.

Sehr geringe Mengen von Chlorionen in Gelatine geben sich beim Zusatz von $AgNO_3$ nicht mehr durch eine Trübung kund, weil das gebildete AgCl in zu kleinen (amikroskopischen) Teilchen entsteht. Der Nachweis derselben ist aber wichtig, weil für manche

1) Z. Koll. **4**. 86 bis 87 und **5**. 101 bis 103.

Digitized by Google

photographische Zwecke vollkommen chloridfreie Gelatine gebraucht wird. Da fand Lüppo-Cramer[1], daß in solcher Gelatine mit höchst geringem Chloridgehalte dessen Nachweis gelingt, wenn man auf eine erstarrte Gelatineschicht einen Tropfen $AgNO_3$-Lsg. aufsetzt. Unter dem Tropfen bleibt die Schicht zwar farblos, aber es bildet sich ein mehr oder weniger breiter Ring von opak-weißem Aussehen um den aufgesetzten Tropfen, je nach dem Cl′-Gehalte der Gelatine. So kann man noch 0,001 % Cl′, auf trockene Gelatine bezogen, nachweisen. Belichtet man die so behandelte Gelatineschicht, so wird der opake Ring graublau, die Schicht unter dem aufgesetzten Tropfen dagegen rotgelb. Das ist ein Zeichen dafür, daß dort auch AgCl entstanden ist, aber in viel feiner verteilter Form wie in dem opaken Ringe. Das steht in vollem Einklange mit einem früheren Befunde des Vf., daß Chlorsilbergelatine durch NaCl stark, nicht dagegen durch $AgNO_3$ gereift wird. Ganz ähnlich ist der Rk-verlauf, wenn man auf eine KJ-Gelatine Tropfen von $HgCl_2$-Lsg. aufsetzt. Daß übrigens durch das Verschwinden von Cl′ in der Nähe des Ag′-Tropfens das Cl′ von ferneren Stellen zuwandert, wie Liesegang zuerst feststellte, konnte auch der Vf. nachweisen: zwischen zwei $AgNO_3$-Tropfen entsteht ein vollkommen Cl′-freier Hof.

Glanz und Festigkeit elektrolytischer Metallniederschläge werden durch Zusatz von Zuckerarten zum Bade erhöht, aber die Wirkung des Zuckerzusatzes dauert nur kurze Zeit und kehrt erst nach längerer Ruhe des Bades wieder. D.R.-Pat. Nr. 210552 (L. Trunkhahn und A. Neurath) schützt einen weiteren Zusatz von Gärungserregern, z. B. Hefe, wodurch die Wirkung konstant bleibt. Sollten nicht die Kolloidstoffe der Gärungserreger hier die Hauptrolle spielen?

Wenn kohlensaure Bäder aus Säure oder sauren Salzen und Bikarbonaten hergestellt werden, so entweicht die Kohlensäure schnell in großen Blasen. Nach D.R.-Pat. Nr. 206508 (L. Sarason) wird durch Zusatz von Kolloiden, wie Leim, Eiweißstoffen und dergleichen, das Entweichen stark verlangsamt. Es erfolgt dasselbe wahrscheinlich in kleinen Bläschen. Sicher ist diese Wirkung den Kolloiden als Schutzkolloiden zuzuschreiben und nicht, wie die Patentschrift angibt, der Erhöhung der Viskosität des Badewassers, da der Zusatz sicher nicht so groß sein kann, daß eine solche Viskositätserhöhung eintritt. Bekannt war schon die gleiche Wirkung eines Zusatzes von humusreichem Moorschlamm. Dies wird durch eine mechanische Aufsaugung der CO_2 in den Poren des Moorbreies erklärt, obgleich

1) Z. Koll. 5. 249 bis 250.

Digitized by Google

sicher auch hier die Kolloidstoffe des Moores die ausschlaggebende Rolle spielen dürften.

Kolloidchemisches Verhalten von Fasern.

Im Gegensatz zu den Resultaten der Unterss. von Vieweg und Miller[1] über die Mercerisation von Baumwolle fand Julius Hübner[2], daß durch eine Alkalilauge, welche mit NaCl gesättigt ist, die Baumwolle in geringerem Maße schrumpft, daß ihre Fasern weniger gelockert werden und weniger quellen, endlich auch geringere Fähigkeit zur Aufnahme substantiver Farbstoffe zeigen, als Baumwolle, welche mit kochsalzfreier Natronlauge merzerisiert wurde. Endlich ist der Glanz der auf die erste Art behandelten Baumwolle geringer und ihre Färbung mit Chlorzinkjodlsg. schwächer, d. h. also die gesamte Merzerisationswirkung geringer als bei der auf gewöhnliche Art merzerisierten Baumwolle.

Eine Arbeit von A. Herzog[3] über die Doppelbrechung der Baumwollfaser läßt sich nicht auszugsweise wiedergeben und muß im Original nachgesehen werden. Sie bringt wichtige Beiträge zur Kenntnis der Struktur der rohen und merzerisierten Baumwollfaser.

Aufnahme von Farbstoffen durch Substrate, Theorie der Färbung.

Von E. Dittler[4] wurden die verschiedensten Mineralgele mit Farbstoffen derart behandelt, daß er zu den feingepulverten Mineralien die Farbstofflsg. zugab, die Mischung längere Zeit stehen ließ und dann das Pulver mit Wasser so lange auswusch, bis das Waschwasser vollkommmen ungefärbt blieb. Die meisten Gelpulver reagieren sauer, nur die Ca- und Mg-haltigen Mineralien der Talkgruppe haben stark alkalische Rk. Die ersteren nehmen nach den aufgestellten Tabellen meist stark die basischen, weniger die sauren, die anderen umgekehrt die sauren Farbstoffe stark auf, jedoch sind die Unterschiede nicht immer stark in die Augen fallend. Starker Wassergehalt bedingt eine schnelle Farbstoffaufnahme, aber oft wird auch durch Erhitzen der Gele ihr Anfärbevermögen nicht geschwächt. Deutlich trat aber der Umstand hervor, daß die den Gelen entsprechenden kristallinischen Mineralien viel weniger und schwerer Farbstoff aufnehmen als jene. Die nach dem Verfahren des Vf. auf-

1) Ber. **41**. 3269 und 4297.
2) J. Soc. Chem. Ind **28**. 228 bis 229.
3) Z. Koll. **5**. 246 bis 248.
4) Ib **5**. 93 bis 100.

Digitized by Google

genommenen Farbstoffmengen sind unabhängig von der Konz. der Farbstofflsg., aus verd. Farbstofflsg. wird der Farbstoff vollkommen ausgezogen. Erwärmen befördert die Farbstoffaufnahme.

Weiter sind einige Arbeiten über Anwendung histologischer z. B. Färbemethoden zur Beurteilung von Gelen des Mineralreichs bzw. zur Ermittelung des kolloiden Anteils in einem Stoffgemenge, beispielsweise Erde, zu erwähnen.

Anorg. Gele färben sich bekanntlich leicht mit Fuchsin an. Diese Eigenschaft benutzte Kurd Endell[1], um den Kolloidgehalt von Tonen zu bestimmen. Zu dem Zwecke kochte er Ton mit Kanadabalsam, machte nach dem Erhärten einen Dünnschliff, brachte diesen 24 Stunden in eine konz. kalte Fuchsinlsg., wusch mit kaltem Wasser, bis dasselbe nicht mehr gefärbt ablief, und machte ein Mikrophotogramm (280fache Vergrößerung). Die dunkel gefärbten Teile schnitt er aus dem Positiv aus und brachte sie sowohl wie das gesamte Positiv zur Wägung. Auf diese Weise erhielt er, als er die dunklen Partien als Kolloid in Rechnung setzte, aus einer Tonsorte ca. 60 % Kolloidanteil. Es ist wohl anzunehmen, daß auf diese Weise eine angenäherte Bestimmung des Kolloidanteils erreicht werden kann.

Dann empfiehlt F. Cornu[2] die histologischen Unters-methoden, bei denen Quellung und Schrumpfung, Peptisation und Härtung, endlich Anfärbung durch basische und saure Farbstoffe eine besondere Rolle spielen, für die Unters. mineralischen Kolloide heranzuziehen.

Von einem anderen Gesichtspunkte aus warnt dagegen C. Doelter[3] davor, aus künstlich erzeugten Färbungen von Mineralien auf die Natur der natürlichen Färbungen zurückzuschließen: durch elektrische Goldzerstäubung färbte sich ihm Quarz rosenrot, der natürliche Rosenquarz wird sicher nicht durch Gold gefärbt sein. Der Vf. unterscheidet Färbungen, die durch Lsg-vorgänge entstanden sind, und kolloide Färbungen. Die ersteren sind beständig auch bei höherer Temp., die anderen sind es nicht. Manchmal sind beide Färbungsarten zugleich vorhanden. Der Vf. führt eine Reihe von Beispielen an.

Ähnliche Bedenken gegen die histologischen Färbemethoden äußert auch Raphael Ed. Liesegang.[4] Er weist mit großem Recht darauf hin, daß gewisse histologische Methoden zu ganz falschen

1) Z. Koll. **5**. 244 bis 245.
2) Ib. **4**. 304 bis 305.
3) Ib. **4**. 188 bis 189.
4) Ib. **4**. 20 bis 21.

Digitized by Google

Schlüssen führen können. Es können z. B. durch Silbernitrat und Kaliumbichromat geschichtete Strukturen entstehen, die dem Gewebe gar nicht eigen sind; denn Vf. zeigte, daß selbst in der strukturlosen Gelatine solche rhythmische Schichtungen auf diese Weise entstehen. Ferner kann durch Niederschlagsmembranbildung eine Diffusion des einen oder anderen Salzes je nach deren Konz. unmöglich werden, so daß z. B. ein histologischer Nachweis eines Salzes durch Niederschlagsbildung an bestimmten Gewebsstellen versagen kann.

Bekanntlich ist gegen die Adsorptionstheorie der Färbung von Fasern sehr oft eingewendet worden, daß der Farbstoff durch das Lsg-mittel (H_2O), aus dem er von der Faser aufgenommen wurde, nicht wieder abgelöst werden kann. Freundlich und Neumann[1] weisen darauf hin, daß diese Erscheinung nicht gegen eine Adsorption des Farbstoffes ins Feld geführt werden kann, weil an das Lsg-mittel nichts abgegeben werden darf, wenn die Lsg. im Gleichgewicht mit dem Adsorbens bis unter die analytische Nachweisbarkeit an Farbstoff verliert. Bei der Adsorption eines Farbstoffsalzes, z. B. von Kristallviolett oder Neufuchsin durch Faser oder Blutkohle, treten in der Lsg. das Anion (meist Cl′) und Wasserstoffion auf, aber nicht in äqu. Mengen. Bei Arsensulfidsol sind beide einander annähernd äqu., wenn man Neufuchsin oder Morphinchlorid adsorbieren läßt. Hier hat man eine typische Adsorption vor sich. Offenbar werden, da As_2S_3-Sol H_2S und arsenige Säure adsorbiert hat, diese von neu hinzutretenden Stoffen, die adsorbiert werden, verdrängt. Aber es kommt auf die Stärke der Adsorbierbarkeit der Stoffe an. Ebenso ist es bei der Adsorption von Farbstoffen durch Kohle und Fasern. Hier sind auch schon Ionen adsorbiert, die nun eine Verdrängung erfahren. Man erkennt, wie ungeheuer kompliziert schon derartige, noch verhältnismäßig einfache Adsorptionen werden können.

Versuche Vignons über die Aufnahme von Farbstoffen durch Wolle haben folgende Resultate ergeben. Pikrinsäure[2] wird aus alkoholischer, ätherischer und benzolischer Lsg. so gut wie gar nicht von Wolle fixiert, auch wenn dem Bade etwas HCl zugesetzt wird, trotzdem dieser Zusatz die Leitf. der alkoholischen Lsg. beträchtlich erhöht. Auch aus wäss. Lsg. wird die Pikrinsäure von Wolle nicht aufgenommen, wenn die Lsg. zu kleine Leitf. besitzt, sie wird aber fixiert, wenn man die Leitf. durch Erhöhung der Konz. der Pikrinsäure oder bei sehr kleiner Pikrinsäurekonz. durch HCl-Zusatz

1) Z. physik. Chem. **67**. 538 bis 550.
2) Bull. soc. chim. [4] **5**. 492 bis 495.

Digitized by Google

erhöht. Die Verhältnisse sind ganz analoge bei anderen sauren Farbstoffen.[1] Auch hier muß die Leitf. der Lsg. durch Säurezusatz erhöht werden, ehe eine nennenswerte Färbung der Wolle eintritt. Dieselbe Leitf-erhöhung kann aber auch durch Temp-erhöhung des Bades erreicht werden. Das sind für die Praxis und Theorie der Färbung recht wichtige Resultate. Übrigens wird die Leitf. des Bades durch die Wegnahme des Farbstoffes durch die Faser nicht verändert. Fuchsin, ein basischer Farbstoff, wird durch Wolle nur aus neutraler oder schwachsaurer Lsg. aufgenommen, nicht dagegen aus alkalischer, auch wenn die Leitf. des Bades hoch genug ist. Das ist wieder ein Beweis, daß die Färbefähigkeit eines Farbstoffes von seiner chem. Natur abhängt, die durch Ggw. anderer Ionen eine beträchtliche Modifikation, ja Umkehrung erfahren kann. Im übrigen treten diese Gesetzmäßigkeiten aus der Arbeit weniger deutlich hervor.

Beiträge zur Theorie der Wollfärbung gibt Suida.[2] Seine Versuche scheinen darauf hinzudeuten, daß hier besonders stark rein chem. Vorgänge zu berücksichtigen sind. Die Wolle wird namentlich von Alkalien stark angegriffen, sie verfilzt, schwächer wirkt in demselben Sinne schon heißes destilliertes Wasser, dagegen greifen Säuren die Wolle nicht an. Am besten wird Wolle von sauren Farbstoffen gefärbt, es überwiegen ihre basischen Eigenschaften. Hierfür bietet eine starke Stütze die Tatsache, daß die Wolle durch freie Farbsäuren auch bei Ggw. freier Mineralsäuren in der Farbe des Farbsalzes angefärbt wird. Im übrigen wird mit steigendem Säuregehalt des Bades immer mehr das Anfärben mit Farbsäuren befördert, das Anfärben mit basischen Farbstoffen dagegen verhindert. Wird dagegen die Wolle mit metawolframsaurem Natrium, Phosphorwolframsäure oder mit Metaphosphorsäure gebeizt, so wird sie von basischen Farbstoffen stark, von sauren nur ganz schwach gefärbt. Durch Behandlung der gebeizten Wolle mit $(NH_4)_2CO_3$ kann man ihr ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder erteilen. Die Beizung soll in einer Verb. der Wolle mit den Beizen bestehen.

Eine eigenartige Vorstellung vom Zustandekommen einer Färbung macht sich Rosenstiehl.[3] Er geht aus von der Lsg-theorie, die besagt, daß jeder gelöste Stoff sich wie ein Gas verhält. Was beim Gas der leere Raum, das ist bei dem gelösten Stoff das Lsg-mittel. Das ist klar. Nun schließt aber der Vf. weiter: Der leere

1) Bull. soc. chim. [4] **5**. 495 bis 500.
2) Z. angew. Chem. **22**. 2131 bis 2134.
3) C. r. **149**. 396 bis 399.

Digitized by Google

Raum und das Lsg-mittel wirken „wie eine Abwesenheit von Druck“ (wörtlich!) und jede Lsl-verminderung wirkt so, als ob der Druck, der auf die Moleküle des gelösten Stoffes ausgeübt wird, sich vergrößerte. Wenn man also zu einer Farbstofflsg. Salze hinzufügt und dadurch die Färbung einer Faser erreicht, so denkt sich das der Vf. so, als ob durch den dadurch auf den gelösten Farbstoff von dem Salze ausgeübten Druck der Farbstoff auf die Faser gedrückt würde. Diese Vorstellung erscheint dem Ref. allerdings etwas sehr grobsinnlich.

Um einen Einblick in die Färbevorgänge zu gewinnen, studierte Léo Vignon[1] die Aufnahme versch. Farbstoffe durch Gelatine- bzw. Stärkegallerte, indem er gleiche Mengen Farbstofflsg. zu den verflüssigten Gallerten in ebenfalls gleicher Menge zusetzt, erstarren ließ und die in 24 Stunden an eine große Wassermenge abgegebene Farbstoffmenge kalorimetrisch bestimmte. Es zeigte sich, daß Gelatine dieselben Färbeeigenschaften wie Wolle und Seide, Stärke dagegen dieselben wie Baumwolle besitzt; denn nur bei Ggw. von wenig freier Säure wird Kongorot vollkommen von Stärke aufgenommen, während Gelatine dasselbe auch in neutraler und schwach alkalischer Lsg. gänzlich festhält. Die Aufnahmefähigkeit der Gelatine für Fuchsin ist in saurer und neutraler Lsg. gleich, sie fällt mit abnehmender Farbstoffkonz., die der Stärke ist in neutraler Lsg. größer und steigt mit abnehmender Farbstoffkonz. Beim Roccellin wird die Aufnahmefähigkeit der Gelatine und Stärke gleich bei kleiner Farbstoffkonz., bei größerer kann die Gelatine mehr Farbstoff festhalten wie die Stärke.

In einer späteren Mitteilung beschreibt Vignon[2] seine Beobachtungen über die Färbeeigenschaften des Bleichromats. Durch gut gewaschenes Bleichromat wird Wolle, Seide und Baumwolle ganz gleichmäßig angefärbt. Die Versuche wurden in Wasser, Alkohol und Benzol vorgenommen, dabei zeigte es sich, daß die intensivste Färbung in Wasser eintritt. Beim Waschen mit Wasser wird zwar ein beträchtlicher Teil des $PbCrO_4$ wieder abgegeben, aber die Fasern bleiben immer noch intensiv gefärbt. Der Vf. meint, daß es sich hier um eine rein mechanische Aufnahme des $PbCrO_4$ durch die Fasern handle.

Im allgemeinen besteht bei versch. Substanzen keine Proportionalität zwischen der Aufnahme von Feuchtigkeit und der Adsorption

1) C. r. **148**. 1195 bis 1197; Bull. soc. chim. [4] **5**. 678 bis 681.
2) Ib. **148**. 1329 bis 1331; Ib. [4] **5**. 675 bis 678.

Digitized by Google

von Farbstoffen und von Jod. Higgins[1] verglich aber Baumwollenproben, die eine versch. Behandlung (Bleichung, Mercerisierung unter versch. Umständen usf.) erfahren haben, und fand, daß das Verhältnis der Feuchtigkeitsaufnahme zur Aufnahme von Jod ungefähr konstant ist. Mit steigender Konz. der zur Mercerisation verwendeten Natronlauge steigt auch die Fähigkeit der Baumwolle zur Feuchtigkeitsaufnahme, aber durchaus nicht proportional jener Konz. Dasselbe gilt auch für die Farbstoffaufnahme, wie Hübner gefunden hatte. Nach scharfer Trocknung nimmt die Baumwolle weniger Feuchtigkeit auf, als ohne diese Vorbehandlung. Zurichtung derselben mit Dextrin hat keinen, Zurichtung mit Stärke einen stark erniedrigenden Einfluß auf die Feuchtigkeits- und Farbstoffaufnahme.

Ganz interessante Beiträge zur Theorie der Färbung bringt eine Arbeit von Dreaper und Wilson.[2] Sie färbten in der Hitze Seide bzw. Wolle und Baumwolle mit neutraler Lsg. von Methylorange und Benzopurpurin 4 B und brachten die gewaschenen und getrockneten Fasern dann in Säurelsgg. versch. Konz. Es zeigte sich, daß bei kleiner Säurekonz. keine Änderung der Farbe eintritt, vielmehr erst bei Steigerung derselben nach und nach die Säurefärbung auf der Faser auftritt. Der Vorgang ist reversibel, geht man wieder auf kleine Säurekonz. zurück, so tritt die Neutralfarbe wieder hervor. Die Farbänderungen erfordern bei Cellulose bis zum Gleichgewichtszustand beträchtliche Zeit. Die Säurekonzz. variieren mit der Art des Farbstoffes und der der Faser. Auch spielt die Temp. eine wesentliche Rolle. Nach diesen Befunden scheint doch ein Gleichgewichtszustand Farbstoff + Faser $\rightleftarrows$ Farbstoff + Lösung zu existieren, der aber offenbar von sehr komplizierten Einflüssen abhängig ist. Auch Salzeinflüsse wurden studiert.

Auch Justin-Mueller[3] veröffentlicht einige Gedanken über den Färbevorgang. Zunächst weist er darauf hin, daß Blutkohle schon bei Zimmertemp. sehr energisch Farbstoffe aus ihren Lsgg. aufnimmt, Wolle dagegen erst bei höherer, meist Siedetemp., und oft nur nach Versetzen des Bades mit Säure oder Alkali, je nach der Natur des Farbstoffes. Er meint, daß die Kohle nur kapillare Anziehungskräfte ausübe, während er die Aufnahme des Farbstoffes durch Wolle als kolloide Affinität bezeichnet, da diese in der Hitze bei Ggw. von Wasser quillt, und die Quellung und Gelatinierung durch Säure bzw. Alkali begünstigt wird. Die erhöhte Aufnahme

1) J. Soc. Chem. Ind. **28**. 188 bis 189.
2) Ib. **28**. 57 bis 60.
3) Bull. soc. chim. [4] **5**. 472 bis 476.

Digitized by Google

von sauren Farbstoffen bei Ggw. freien Alkalis und basischer bei Anwesenheit freier Säure meint er auf die erhöhte Lsl. der Farbstoffe durch diese Reagenzien zurückführen zu sollen.

Es war behauptet worden, daß das Filzen der Wolle durch Ineinanderhaken der Wollzacken bei der Hantierung und während des Wallens des kochenden Bades hervorgerufen würde. Justin-Mueller[1] konnte aber nachweisen, daß dieses Verkleben der Fasern auch bei vollkommenster Ruhe derselben eintritt und befördert wird mit zunehmendem Säuregehalt des Bades und noch kräftiger mit zunehmendem Alkaligehalt ($Ca(OH)_2$) desselben. Das ist nur dadurch zu erklären, daß die Faser oberflächlich sich dem Gelzustande nähert. Dieser ist für die Färbung nicht unbedingtes Erfordernis; denn sie tritt auch ohne Verklebung ein und bei manchen Farben genügt ein Verkleben ohne Ggw. von Säure nicht zur Aufnahme des Farbstoffes. Der Vf. meint, daß die Adsorption durch quellbare und nichtquellbare Stoffe versch. Vorgänge seien und prüft die Menge des durch Blutkohle, Holzkohle und Wolle aufgenommenen Farbstoffes bei möglichst dem Färbevorgange gleichen Verhältnissen, d. h. gibt so lange Farbstoff zu, bis die Lsg. schwach gefärbt erscheint. Blutkohle nimmt stets am meisten, Holzkohle am wenigsten Farbstoff auf. Wolle nimmt nur bei höherer Temp. einigermaßen größere Farbstoffmengen auf. Die Beeinflussung der Aufnahme durch Säuren und Alkalien hängt von der Natur des Farbstoffes ab. Die dabei gefundenen Gesetzmäßigkeiten sind die schon längst bekannten. Die Beeinflussungen erklärt der Vf. als Änderungen (und zwar entgegengesetzt gerichtete) des Lsl- und des Adsorptionskoeff. des Farbstoffes durch die zutretenden Reagenzien. Die erhöhte Temp. bewirkt Quellung und damit erhöhte Aufnahmefähigkeit der Faser. Zum Schlusse kommt Vf. nochmals auf den Unterschied der Aufnahme von gelösten Stoffen durch nichtquellbare und quellbare Stoffe zu sprechen und unterscheidet zwischen Kapillar- und Quellungsaffinität. Wir wissen, daß aber zwischen beiden gar kein prinzipieller Unterschied besteht. Ferner hätte der Vf. die Arbeiten von Teague und Buxton und anderer Forscher studieren sollen, durch welche er gewiß mannigfache Aufklärung über Beobachtungen, die ihm rätselhaft erschienen sind, namentlich den Einfluß der Rk. der Farbstofflsgg. auf die Aufnahme saurer und alkalischer Farbstoffe, gefunden hätte.

In einem Vortrage über die Kolloidchemie in der Druckereipraxis unterscheidet Justin-Mueller[2] mit Recht: Aufsaugen der

1) Z. Koll. 4. 64 bis 70. 2) Ib. 5. 233 bis 235.

Digitized by Google

Farblsg. ohne Festhalten des Farbstoffes und Aufsaugen mit Festhalten. Die Faser halte nur darum den Farbstoff fest, weil sie kolloidaktiv, d. h. imstande sei zu quellen. Diese Quellung erfolgt z. B. bei der Wolle durch nasses Dämpfen; hier werden die Farbstoffe stark befestigt, während beim trockenen Dämpfen die Befestigung wegen zu geringer Quellung mangelhaft ist. Der Lsl. des Farbstoffes im Färbemedium soll allerdings nach dem Vf. eine wichtige Rolle zukommen.

Diesem letzten Satze widersprechen Pelet-Jolivet und Siegrist[1], insofern sie der Lsl. des Farbstoffes nicht die große Bedeutung wie Justin-Mueller beimessen. Diese Forscher untersuchten zu dem Zwecke die Wirkung von Salzen auf die Färbung der Wollfaser und fanden, daß meist mit steigender Salzkonz. ein Ansteigen der Färbung bis zu einem Maximum und darauf eine Abnahme der Färbung oft mit gleichzeitig beginnender Fällung des Farbstoffes in der Lsg. statthat.

Ultramikroskopie.

In einer Zuschrift an die Redaktion der Phil. Mag. weist Raman[2] darauf hin, daß G. Dubern bereits im Jahre 1888 im Indian Engineering eine ultramikroskopische Methode veröffentlicht hat, die so gut wie identisch mit der von Cotton und Mouton ausgearbeiteten ist. Es wird ein Bündel Strahlen in solcher Richtung schräg von unten auf das zu beobachtende Objekt geleitet, daß die Beleuchtungsstrahlen am Deckglase total reflektiert werden, es können also nur solche Strahlen in das Beobachtungsmikroskop gelangen, die von kleinen im Objekt enthaltenen, diskreten Teilchen abgebeugt werden.

Siedentopf[3] beschreibt die von der Firma Zeiß konstruierten ultramikroskopischen Appp. mit Paraboloid- und Kardiodkondensor und die mit Hilfe dieser Appp. auf fallender Platte photographierte Brownsche Bewegung der Teilchen eines Carey Leaschen Silbersoles.

Um jegliche Schlauchverb. an der Küvette des Ultramikroskopes zu vermeiden, verbindet Thomae[4] die von W. Biltz mit angeschmolzenem Trichterrohr versehene Küvette auf der anderen Seite mit einem angeschmolzenen, etwas in die Höhe steigenden, dann abermals nach abwärts gebogenen und kurz unter der zweiten Biegung abgeschnittenen Glasrohr. Weiter empfiehlt Thomae[5] als Beleuchtungsquelle für ultramikroskopische Unterss. eine billige von Leitz

1) Z. Koll. **5**. 235 bis 237.
2) Phil. Mag. [6] **17**. 495.
3) Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. **7**. (11) 574 bis 576; Physik. Z. **10**. 778 bis 780.
4) J. pr. Chem. **80**. 390 bis 392. 5) Ib. **80**. 555.

Digitized by Google

in Wetzlar erhältliche Liliputbogenlampe. Eine Nernstlampe läßt sich für diese Zwecke nicht benutzen.

P. P. von Weimarn[1] machte durch ultramikroskopische Unterss. kristallinischer Fll. einen Rückschluß auf deren Struktur. Beim Abkühlen einer klaren Schmelze von Stoffen, die flüssige Kristalle bilden, entsteht zunächst eine Trübung, die im Ultramikroskop sich oft in eine ungeheuer große Zahl von Teilchen auflösen läßt, oft aber auch hier nur als bläulichweißer Schleier erscheint. Dann bilden sich meist an der Oberfläche des Präparates Häutchen, oft kann man auch sehr schön den Kristallisationsprozeß verfolgen. Diese Beobachtungen betrachtet der Vf. als eine Bestätigung seiner Ansicht, daß trübe kristallinische Fll. Suspensionen feiner fester kristallinischer Teilchen seien. Zwischen suspendierten ultramikroskopischen Teilchen und der in mol. Zerteilung befindlichen übrigen Substanzmasse soll dann ein bewegliches Gleichgewicht bestehen.

Farbe, Teilchengröße, Lichtabsorption in Hydrosolen.

Die Beersche Regel besagt, daß die Lichtabsorption in Lsgg. dem Gesetze gehorcht: Konz. $\times$ Schichtdicke = konst. Zunächst prüft The Svedberg[2] dieses Gesetz für Lsgg. von Fuchsin und von $Cu^{\cdot\cdot}$ und findet, daß es gültig ist. Diese Regel wendet der Vf. auf Hydrosole, namentlich das des Goldes an. Für den Wert von K, wenn eine Absorption nach eben bemerkbar ist, führt er die Bezeichnung $\lim K$ ein und bestimmt diesen Wert für das Gold-, Eisenoxyd- und As_2S_3-Hydrosol mit abnehmender Größe der in diesen Hydrosolen enthaltenen Teilchen. Trägt man $\log \frac{1}{\lim K}$ und $\log \frac{1}{\text{Konz. des Hydrosoles}}$ in ein rechtwinkeliges Koordinatensystem ein, wobei unter Konz. des Hydrosoles die bei der Entstehung desselben vorhandene zu verstehen ist (und mit abnehmender Konz. bei der Rk. nimmt die Teilchengröße ab, bzw. die Teilchenzahl beständig zu), so erhält man stark bis zu einem Maximum ansteigende, dann schwach abfallende Kurven, welche besagen, daß die spez. Absorption, d. i.

$$\frac{\frac{1}{\lim K}}{\text{Anzahl der Teilchen pro Vol.-Einheit,}}$$

die im Gebiete der eigentlich kolloiden Lsgg. zunächst konstant oder schwach abnehmend ist, im Gebiete der dispersen Systeme mit

1) Z. Koll. **4**. 59 bis 62.

2) Z. Koll. **4**. 168 bis 175 und **5**. 318 bis 325; Z. physik. Chem. **65**. 624 bis 633; **66**. 752 bis 758; **67**. 249 bis 256.

Digitized by Google

kleineren Teilchen, als sie in den eigentlich kolloiden Lsgg. enthalten sind, stetig abnimmt. Ja ein Goldhydrosol, welches nur amikroskopische Teilchen enthält, weist überhaupt nur den absteigenden Ast der Kurve auf. Nimmt man noch hinzu, daß auch die Farbe z. B. der Goldhydrosole mit abnehmender Reduktionskonz. sich der Farbe kristalloider Goldsalzlsgg. nähert, d. h. immer mehr gelbrot wird, so kann man folgern, daß die Lichtabsorption kolloiddisperser Systeme mit wachsender Dispersität sich gegen die Werte mol-disperser Systeme verschiebt.

Mit Zunahme der Teilchengröße eines hochdispersen Goldhydrosoles durch Elektrolytwirkung ist auch eine Zunahme der Lichtabsorption verbunden. Mehrwertige Kationen wirken natürlich am energischsten. Setzt man Gelatine der Goldsalzlsg. bei der Reduktion z. B. mit Hydrazinhydrat zu, so ist die Farbstärke des gebildeten Goldhydrosoles viel kleiner als in reinem Wasser, die Gelatine verzögert eben als Schutzkolloid die Kondensation der einzelnen kleinen Goldteilchen. Systematische Versuche mit versch. großen Gelatinezusätzen bewiesen diese Ansicht und zeigten, daß die zur Erreichung der maximalen Farbtiefe erforderliche Zeit annähernd der Gelatinekonz. proportional ist. Elektrolytzusatz vermindert diese Zeit auch bei Ggw. von Gelatine oder Leim.

Es hat sich schon früher gezeigt, daß die Absorptionsspektra von Hydrosolen durch Natur und Dispersitätsgrad der dispersen Phase nicht eindeutig bestimmt sind, da offenbar Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen auch einen Einfluß auf das Absorptionsspektrum besitzen. Der Vf. hat nun für Goldhydrosole, welche nach derselben Methode, aber in versch. Reduktionskonz. dargestellt wurden, die Abhängigkeit des Maximums der Absorptionskonstt. von dem Werte $\log \frac{1}{\text{Konz.}}$ studiert und gefunden, daß auch diese Kurve erst stark ansteigt, um nach einem scharfen Maximum etwas weniger stark abzufallen. Amikroskopische Goldhydrosole zeigten wieder nur den abfallenden Kurvenast. Am absteigenden Kurvenast hat sich übrigens die Lage der Absorption bis ins äußerste Violett verschoben, und auch eine Lsg. von Goldchlorid hat das Absorptionsmaximum im äußersten Violett. Das ist wieder eine interessante Bestätigung des kontinuierlichen Überganges kolloiddisperser zu iondispersen Systemen.

Interessante Unterss. über den Zustand von Farbstoffen in versch. Lsg-mitteln sind in einer Arbeit von Sheppard[1] nieder-

1) Proc. Lond. R. Soc. 82. 256 bis 270.

Digitized by Google

gelegt. Es hat sich gezeigt, daß die meisten Farbstoffe in org. Lsg-mitteln wirklich gelöst, in Wasser dagegen viele kolloid sind. Das zeigt das ultramikroskopische Bild und das Verhalten zu Elektrolyten, die meist die Teilchengröße in wäss. Lsg. erhöhen. Auch die Absorptionsspektra sind in wäss. Lsg. andere als in org. Lsg. Aber durch Erhitzen der wäss. Lsg. nimmt die Teilchengröße ab und die Absorptionsspektra nähern sich denen in org. Lsg-mitteln. Durch Erhöhung der Konz. in Wasser nimmt die Teilchengröße zu. Manche Farbstoffe lassen sich mit Kollodiummembranen dialysieren und geben dann einen ausgesprochenen und meßbaren osmotischen Druck, andere färben die Membran und zeigen dann in der Membran die Farbe einer wirklichen Lsg. Das Beersche Gesetz ist meist in wäss. Lsg. nicht gültig.

Durch Mie ist zur Erklärung der Optik von Metallhydrosolen den Teilchen Kugelgestalt zugeschrieben worden. Eine ebene Welle erleidet aus zwei Gründen in solchen Hydrosolen Absorption: einmal tritt in der Metallkugel Joulesche Wärme auf (konsumptive Absorption nach Planck) und zweitens wird das Teilchen durch die auffallende Welle in einen elektromagnetischen Schwingungszustand versetzt, sie sendet Kugelwellen aus, deren Energie der Primärwelle entzogen wird. Gans und Happel[1] führen eine mathematische Berechnung dieses Zustandes durch und prüfen dieselbe 1. an unendlich verd. Goldhydrosolen mit beliebig großen Teilchen und 2. an beliebig konz. Goldhydrosolen mit unendlich kleinen Teilchen. Im ersten Falle wird der Brechungsexponent des Wassers nicht verändert, im zweiten Falle wird er am beträchtlichsten im Gelb modifiziert. Der Farbenumschlag des gelatinehaltigen Goldsols beim Eintrocknen läßt sich durch Konz-änderung kaum erklären, viel eher scheint eine Änderung der Teilchendurchmesser durch Vereinigung der kleinen Goldteilchen zu größeren für die Erklärung herangezogen werden zu müssen.

Klares Wasser kann mit einer Quecksilberquarzlampe in einer Minute auf 0,30 m Entfernung von der Lampe sterilisiert werden. Wenn aber Kolloide zugegen sind, gelingt das nicht, weil die ultravioletten Strahlen, wie Courmont und Nogier[2] gefunden haben, von diesen absorbiert werden. Daher kommt es auch, daß Tetanustoxin von ultravioletten Lichte nur wenig und sehr langsam geschwächt wird. Dieselbe Tatsache konnten auch Cernovodeanu

1) Ann. Phys. [4] **29**. 277 bis 300.
2) C. r. **149**. 364 bis 365.

Digitized by Google

und V. Henri[1] feststellen. Doch zeigten quantitative Versuche, daß die Wirkung des ultravioletten Lichtes proportional der Konz. des Toxins ist, daß sie fast proportional dem Quadrate der Dauer der Belichtung wächst und daß sie fast unabhängig zwischen 0° und 24° von der Temp. ist. Es handelt sich also um eine reine photochem. Rk. Nur diejenigen Strahlen des Lichtes sind aktiv, die vom Toxin absorbiert werden.

Katalytische Wirkung von Hydrosolen.

In derselben Weise, wie Bredig mit seinen Schülern die Katalyse des Wasserstoffperoxydes durch versch. kolloide Metalle untersucht hatte, ist nun auch das Iridiumsol in den Bereich der Versuche von Brossa[2] einbezogen worden. Es haben sich hier einige Abweichungen vom Verhalten anderer Metalle ergeben. Zunächst zeigte es sich, daß Iridium bei höherer Stromstärke zu braunroten, bei geringerer zu schwarzen Solen zerstäubt. Die Zers. des H_2O_2 ergab sich zwar auch hier als eine Rk. erster Ordnung, aber Alkali übt keine Beschleunigung wie z. B. bei Platin aus, auch hier bleibt die Rk. erster Ordnung. Merkwürdigerweise üben Säuren eine Beschleunigung aus, die bei einer gewissen kleinen Konz. ein Maximum besitzt. Diese Eigenschaft unterscheidet Ir auch wesentlich von den anderen untersuchten Metallen; denn z. B. Gold und Palladium werden in saurer Lsg. fast inaktiv. Die Wirkung muß vom Wasserstoffion herrühren, da die Neutralsalze mit denselben Anionen ohne Einfluß auf die Katalyse sind. Auch die Iridiumkatalyse wird vergiftet durch KCN, H_2S usf., Jod hat aber keinen derartigen Effekt. Zwischen Ir-Konz. und Gschw-konst. besteht annähernde Proportionalität. Der Temp-koeff. beträgt im Mittel 1,6 für 10° Temp-intervall, hat also die nämliche Größe wie bei der mikroheterogenen Platinkatalyse des H_2O_2. Er ist etwas größer als für einen Diffusionsprozeß im makroheterogenen System und geringer als der für eine rein chem. Rk.

Bei der Knallgaskatalyse des kolloiden Palladiums machten Paal und Hartmann[3] die Beobachtung, daß die Rk-gschw. durch Sauerstoffüberschuß bedeutend vermindert, durch Wasserstoffüberschuß aber bedeutend erhöht wird. Die Knallgaskatalyse des kolloiden Palladiums verhält sich somit ganz anders wie die des kolloiden

1) C. r. **149**. 365 bis 368.
2) Z. physik. Chem. **66**. 162 bis 180.
3) J. pr. Chem. **80**. 337 bis 348.

Digitized by Google

Platins, bei der sowohl durch H_2- als O_2-Überschuß eine Verminderung der Rk-gschw. eintritt.

Das von ihm dargestellte Hydrosol[1] des Palladiumwasserstoffes ist neuerdings von Paal und seinen Mitarbeitern zu mannigfachen katalytischen Reduktionen verwendet worden. Es lassen sich unter geeigneten Bedingungen ungesättigte Fette meist bis zur Jodzahl Null hydrieren.[2] Das Fett wird mit dem flüssigen Hydrosol des Palladiums emulgiert und Wasserstoff bei gewöhnlicher oder auch höherer Temp. zugeführt. Dabei entsteht z. B. aus dem höchst giftigen Crotonöl ein vollständig ungiftiges und reizloses Fett. Auf analoge Weise lassen sich Nitrile, Cyanhydrine und Aldoxime reduzieren.[3] Auch Äthylen läßt sich nach dieser Methode zu Äthan reduzieren.[4] Dabei konnte nachgewiesen werden, daß mit der Zeit das kolloide Palladium an Wirksamkeit abnimmt, also eine deutliche Alterungserscheinung erkennen läßt. Auch stufenweise Hydrierungen lassen sich mit Hilfe des Palladiumhydrosoles durchführen, wie Paal und Hartmann[5] an der Phenylpropiolsäure zeigen konnten.

Ausfrieren von Hydrosolen.

Im Anschlusse an Arbeiten von Bobertag, Feist und Fischer[6], von Lottermoser[7] und endlich von Gutbier und Flury[8] weist Bruni[9] darauf hin, daß er schon vor vier Jahren einige Beobachtungen über das Ausfrieren der kolloiden Kieselsäure veröffentlicht hat. Auch er beobachtete, daß die Kieselgallerte und das Hydrosol der Kieselsäure beim Ausfrieren und Wiederauftauen feine blättchenförmige Ausscheidungen gibt. Er untersuchte die Zus. von Niederschlag und Fl. und fand, daß diese fast reines Wasser ist, während jener aus einer wasserarmen Kieselsäure mit 0,78 bis 3,67 % H_2O besteht. Es ist das ungefähr dieselbe Grenze des Wassergehaltes, den nach van Bemmelen entwässerte Kieselsäure wieder aufnimmt. Ein reversibles Emulsionskolloid, wie das des Fischleims, wird bei der gleichen Behandlung nicht sichtbar verändert.

---

1) Ber. **37**. 124 (1904); **38**. 1398 (1905).
2) Paal und Roth, ib. **42**. 1541 bis 1553.
3) Paal und Gerum, Ib. **42**. 1553 bis 1560.
4) Paal und Hartmann, ib. **42**. 2239 bis 2244.
5) Ber. **42**. 3930 bis 3939.
6) Ib. **41**. 3675 (1908)
7) Ib. **41**. 3976.
8) Ib. **41**. 4259.
9) Ib. **42**. 563 bis 565.

Digitized by Google

Durch ihre Versuche über das Ausfrieren von Gelen an Gelatine, Myricylalkohol, Stärke, welche Fischer und Bobertag[1] durch Vergleich des Temp-ganges beim Gefrieren der Kolloidlsg. mit dem Temp-gang beim Gefrieren reinen Wassers angestellt haben, hat sich bei Stärke und Myricylalkohol keine Abweichung ergeben. Bei Gelatine war zwar eine Abweichung zu erkennen. Aus derselben ist aber nicht zu folgern, daß die zwischen den Gelen und der Fl. wirkenden Kräfte sehr große sind, da die Abweichungen im entgegengesetzten Sinne liegen. An irreversiblen Gelen wurden keine derartigen Versuche angestellt, die Vff. meinen aber, daß die Verhältnisse hier anders liegen können, da dieselben Wasser mit besonderer Zähigkeit festhalten. Der Ref. hatte Ausfrierversuche an dieser letzten Kategorie von Gelen (Kieselsäure und Eisenoxyd) ausgeführt, welche dabei irreversible Zustandsänderungen erleiden. Er hatte die Ansicht ausgesprochen, daß die Zustandsänderung nicht durch die Größe der Temp-erniedrigung, sondern durch die Kristallisation des Dispersionsmittels hervorgerufen wird, da nach dem Auftauen das ursprünglich gallertige Gel in Form feiner schillernder Blättchen übergegangen war. Er hatte weiter gefolgert, daß die im Gel enthaltenen Schaumkammern durch das Ausfrieren auseinandergesprengt würden und hierdurch die Zustandsänderung bedingt werde. Die Vff. glauben dieser Annahme auf Grund ihrer Versuche widersprechen zu müssen, doch ist Ref. der Ansicht, daß auch die Versuche der Vff. sich mit seiner Ansicht gut vereinbaren lassen.

Torf aus Torfmooren läßt sich durch Pressen nicht entwässern, da er das Wasser in Pflanzenzellen eingeschlossen und zum großen Teil auch an Kolloide gebunden enthält. Nach dem D. R.-Pat. Nr. 217118 (Alexander Alexanderson) wird zur Zersprengung der Zellen, wie sehr richtig angegeben ist, der Torf ausgefroren und dann wieder aufgetaut. Dann tritt zum Teil schon von allein eine große Menge Wasser aus, zum Teil kann noch so viel Wasser durch Pressen entfernt werden, daß sich die Entfernung der letzten Reste Wasser durch künstliche Heizung lohnt.

Arbeiten über Elementarsole.

Durch wörtliche Wiedergabe eines Teiles einer größeren Abhandlung von Jeremias Benjamen Richter weist Wilhelm Ostwald[2] nach, daß dieser Forscher „bezüglich der Natur des Gold-

1) Biochem. Z. **18**. 58 bis 94.
2) Koll. Z. **4**. 5 bis 14.

Digitized by Google

purpurs und des kolloiden Goldes so richtige und klare Anschauungen und Begriffe sich erworben hat", daß man ihn als den ältesten Kenner des kolloiden Goldes bezeichnen muß. Er hat erkannt, daß metallisches Gold die bekannte Purpurfarbe um so intensiver hervorruft, je feiner verteilt es entsteht, ja daß es sogar wäss. Lsgg. karmoisinrot bis violett zu färben vermag.

Studien über die Zus. des nach der Bredigschen elektrischen Zerstäubungsmethode dargestellten Silberhydrosoles, welche G. Rebière[1] anstellte, haben gezeigt, daß dem darin enthaltenen Silber um so mehr Silberoxyd beigemischt ist, welches die spez. Leitf. des Hydrosoles erhöht und nach Fällung des Silbers mit $Ba(NO_3)_2$ im Filtrat bestimmt werden kann, je größer die bei der Zerstäubung angewendete Stromstärke ist. Gleichzeitig geht die Farbe des Hydrosoles von Braun und Rotbraun in Olive und schließlich Hellgrün über. Die Bildung des Silberoxydes ist offenbar der neben dem Lichtbogen auftretenden Elektrolyse des Wassers zuzuschreiben, die um so stärker ist, je höher die Stromstärke steigt.

In einer kurzen Mitteilung berichtet The Svedberg[2], daß es ihm gelungen ist, versch. Metalle unter mannigfachen Dispersionsmitteln durch Bestrahlung mit einer Heraeusschen Quarzglas-Quecksilberbogenlampe zu kolloiden Lsgg. zu zerstäuben. Am leichtesten zerstäubt Blei zu einer milchigen Fl., die offenbar $Pb(OH)_2$ enthält. Ebenfalls leicht wird Ag, Cu und Sn zerstäubt, fast oder gar nicht dagegen Pt, Al und Cd. Es gelingt, Sole mit in hohem Grade gleichgroßen und außerdem sehr kleinen Teilchen herzustellen, die in lebhafter Brownschen Bewegung begriffen sind.

Schwach alkalische, auch stark verd. Goldsalzlsgg. geben mit H_2O_2 nur blaue, stark getrübte Goldsuspensionen. Doerinckel[3] fand nun, daß Lsgg. von $HAuCl_4$ durch H_2O_2 innerhalb einiger Zeit zu weinroten Hydrosolen reduziert werden. Die Rk. läßt sich durch Zubringung von fertigem Goldsol, also durch zugesetzte Goldkeime, beschleunigen. Je mehr Keime in die Lsg. gebracht werden, um so zahlreichere und kleinere Goldteilchen entstehen. Auch alkalische Goldsalzlsgg. lassen sich unter Zusatz von Keimfl. zu violetten bis blauen Goldhydrosolen, je nachdem mehr oder weniger Keimfl. angewendet wurde, mit H_2O_2 reduzieren. Die sauren Goldhydrosole verhalten sich Schutzkolloiden gegenüber quantitativ anders als die

1) C. r. **148**. 354 bis 357.
2) Ber. **42**. 4375 bis 4377.
3) Z. anorg. Chem. **63**. 344 bis 348.

Digitized by Google

alkalischen. Das ist ja schließlich auch kein Wunder, da ja gerade $H^{\cdot}$ und OH' entgegengesetzte Wirkung auf den Ladungssinn eines Hydrosoles ausüben.

Zur Darst. rein roter Goldsole mit Formaldehyd hat Zsigmondy eine genaue Vorschrift gegeben, bei der die Verwendung von Wasser, welches mit Hilfe eines Silberkühlers bei der Destillation gewonnen wurde, ein Haupterfordernis zum Gelingen der Rk. ist. Thomae[1] hat nun gefunden, daß man auch gewöhnliches destilliertes Wasser verwenden kann, wenn man das Reduktionsmittel unter kreisförmigem Bewegen des Gefäßes nicht auf einmal, sondern erst in kleiner Menge zugibt. Tritt dabei schon Goldabscheidung ein, so muß man diese wieder durch abermaliges Kochen zerstören, und kann dann die Operation wiederholen. Es entsteht ein rein rotes Sol, welches nur geringe Opaleszenz zeigt. Unbedingt nötig ist es aber, Jenaer Gerateglas zu verwenden, am besten in Form von Stehkolben, bei denen am leichtesten ein kreisförmiges Schwenken möglich ist.

P. Ehrenberg und H. Pick[2] weisen auf eine Beobachtung von Schübler aus dem Jahre 1830 hin, welcher durch Einwirkung von Humussäure auf eine Goldchloridlsg. eine purpurrote Fl. erhielt, in der er die Ggw. von humussaurem Goldoxyd vermutete. Es handelt sich hier natürlich um die Bildung des Goldhydrosoles, wobei die Humussubstanz die Rolle des Reduktionsreagenzes und des Schutzkolloides spielt. Die Humussäure wird am besten aus Torfboden dadurch gewonnen, daß man diesen zunächst mit verd. Salzsäure digeriert, um die Salze zu entfernen, und dann mit Wasser wäscht, bis man eine braune Lsg. erhält, welche die angegebene Rk. mit Goldchlorid gibt. Dieselbe wird durch Belichtung beschleunigt, jedoch sind wahrscheinlich hierbei nicht die Licht- sondern die Wärmestrahlen der Lichtquelle betätigt. Übrigens hat schon Sprengel im Jahre 1844 gefunden, daß humussaure Salze die Humussäure am pos. Pole absetzen, wenn ein elektrischer Strom durch die Lsg. geleitet wird. Humussaure Salze sind aber nichts anderes als durch Alkali dispergiertes Humuskolloid.

D. R.-Pat. Nr. 206343 (Etablissements Poulenc frères). Schwach mit $NaHCO_3$ alkalisch gemachte Lsgg. von Atoxyl (p-Aminophenylarsinsäure), Parasulfanilsäure und Naphtionsäure reduzieren schwach alkalische Goldlsg. zu Goldhydrosol. Die rubinroten Lsgg.

1) J. pr. Chem. **80**. 518 bis 520.
2) Z. Koll. **5**. 30 bis 31.

Digitized by Google

lassen sich eindampfen zu Rückständen, die mit roter Farbe in Wasser wieder lsl. sind.

Alle Gerbstoffe, welche bei der Kalischmelze Protokatechusäure und Phloroglucin geben, erzeugen in alkalischer Lsg., mit Silbernitrat versetzt, nach D. R.-Pat. Nr. 208189 (L. Sensburg) das Hydrosol des Silberoxydes, welches durch diese org. Stoffe weiter zum Silberhydrosol reduziert wird. Sie sind sämtlich sehr ausgezeichnete Schutzkolloide; denn das Silberhydrosol läßt sich durch Dialyse reinigen, was nach Carey Lea bei Anwendung von Tannin nicht gelingt. Das dialysierte Hydrosol kann man dann zu einem festen reversiblen Kolloid eindampfen.

Eine längere Abhandlung A. Gutbiers[1], Studien über anorg. Kolloide, ist ein zusammenfassender Bericht über die schon vor einigen Jahren zum Teil mit mehreren Mitarbeitern an versch. Orten[2] veröffentlichten Arbeiten meist über die Darst. von Metall- und anderen Elementarhydrosolen.

Bei der Umsetzung zwischen Brombenzol und Natrium in Äther entsteht blaugefärbtes Bromnatrium. Ernst Mohr[3] versuchte die Ursache dieser Blaufärbung zu ergründen. Zu dem Zwecke wusch er das blaugefärbte Produkt sehr oft mit trockenem Äther, konnte aber nicht eine vollkommene Befreiung desselben von org. Substanz erreichen. Durch Wasser, ja selbst feuchte Luft, verschwindet die Blaufärbung sofort, die wäss. Lsg. enthält eine geringe Menge org. Substanz und reagiert schwach alkalisch. Hiernach wird es wahrscheinlich, daß die Färbung von Natrium oder Natriumsubbromid herrührt. An Natrium würde das gefärbte NaBr nur 0,1 bis 0,3 % enthalten. Indessen weist Mohr auch nicht die Möglichkeit von der Hand, daß eine org. Natriumverb., vielleicht C_6H_5Na die Färbung verursachen könnte.

Um eventuell eine Entscheidung über die Ursache der Färbung natürlich gefärbten Steinsalzes und ähnlicher gefärbter für gewöhnlich farbloser Mineralien fällen zu können, haben Lothar Wöhler und Rodewald[4] eine Reihe von Subhaloiden in chem. reiner Form dargestellt. Besonders wichtig sind die Versuche mit Subhaloiden des Calciums für diese Frage. Sämtliche Subhaloide sind gefärbt.

---

1) Z. Koll. **4**. 180 bis 185, 256 bis 261, 308 bis 311, **5**. 46 bis 52, 105 bis 109.

2) Z. anorg. Chem. **31**. 448 (1902); **33**. 348 (1902), **39**. 112 (1904); **32**. 51. 106 und 349 (1902); **40**. 265 (1904); **42**. 177 (1904); **43**. 407 (1905); **44**. 228 (1905); **45**. 77 (1905); J. pr. Chem. [2] **71**. 359 und 452 (1905); Ber. **41**. 4259 (1908).

3) J. pr. Chem. **80**. 315 bis 319.

4) Z. anorg. Chem. **61**. 54 bis 90.

Digitized by Google

Die des Calciums bilden sich meist oberhalb 1000° und lassen sich nur durch Abschrecken mit fester Kohlensäure rein erhalten, da sie unterhalb 1000° wieder zerfallen. Der von Wöhler und Kasarnowski dargestellte blaue Flußspat muß dagegen seine Färbung diskreten metallischen Calciumteilchen verdanken, da seine Darsttemp. unter der Bildungstemp. des Calciumsubfluorids liegt. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse beim gefärbten Steinsalze ebenso, doch ist die Ansicht noch nicht bewiesen. Die eigentümlichen Farbenänderungen des gefärbten Steinsalzes beim Erwärmen und Abkühlen könnten aber vielleicht mit dem Zerfall von Subchlorid bei niederen Tempp. zusammenhängen.

Zur Herst. von Wolfram- und Molybdänfäden für Glühlampen benutzt das D. R.-Pat. Nr. 210325 (Lux) eine Paste, die aus Wolfram- oder Molybdäntrioxyd oder deren Hydraten nach dem Zusatzpatente Nr. 212104 durch Verreiben mit überschüssigem wäss. Ammoniak oder Aminbasen nach dem Zusatzpatent Nr. 212862 bis zur Bildung einer zähen Masse dargestellt wurde. Diese Paste wird durch Düsen zu Fäden geformt, die letzteren werden unter Luftabschluß geglüht, wodurch die entstandenen Ammonium- oder Aminsalze in Metall oder niedere Oxyde umgewandelt werden. Der leitend gewordene Faden wird endlich unter Luftabschluß durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht und in regulinisches Metall verwandelt.

Ein anderes Verfahren D. R.-Pat. Nr. 212180 (Kroll und Saklatwalla) stellt Fäden aus breiigem Material, Metallen oder Metalloxyden her, die mit einem Mantel von Kollodium versehen werden. Der Mantel wird dann endlich abgebrannt, der Kernfaden zur Herst. von Fäden für Glühlampen reduziert. Auch kann man die Fäden, wenn der Kern aus Thoriumverbb. besteht, zu Glühstrümpfen verweben. Bestand der Kern aus kolloider Wolframsäure, so schützt gleichzeitig der Kollodiummantel den Kernfaden vor dem Brüchigwerden durch schnellen Wasserverlust.

Endlich ist noch ein Pasteverfahren von Lux zu erwähnen, D. R.-Pat. Nr. 216903, welches Wolfram- oder Molybdänoxyde mit org. Bindemitteln zu einer plastischen Masse verarbeitet, daraus Fäden spritzt und diese unter Luftabschluß erhitzt, wobei das Oxyd das org. Bindemittel zu CO und CO_2 unter gleichzeitiger teilweiser Reduktion des ersteren verbrennt. Die Fäden werden dann durch den elektrischen Strom zum Glühen gebracht.

Ein aus kolloidem Metall, z. B. Wolfram, hergestellter Faden ist gewöhnlich so gut wie nichtleitend, wenn man Spannungen von

Digitized by Google

110 bis 120 Volt anlegt, sondern wird es erst nach dem D. R.-Pat. Nr. 194348 durch Erwärmen. Dieses Erwärmen kann aber vermieden werden, wenn man nach dem D. R.-Pat. Nr. 206911 (Dr. Kužel und Julius Pintsch, A.-G.) Spannungen von über 400 bis 1000 Volt verwendet. Dabei wird der Faden wie üblich in ein Vakuum oder eine das Fadenmaterial nicht angreifende Atmosphäre eingebracht und mit Hilfe von Vorschaltwidd. die erwähnte Spannung angelegt, damit der Faden nicht sofort auf Weißglut kommt und durchbrennt. Dann erst wird nach und nach, in dem Maße als die Leitf. des Fadens zunimmt, der Vorschaltwid. herabgemindert.

Nach dem D. R.-Pat. Nr. 194348 und mehreren Zusatzpatenten werden Fäden für Glühlampen aus kolloiden, schwer schmelzbaren Metallen oder deren kolloiden Oxyden hergestellt. Einige der zu verwendenden kolloiden Stoffe werden leicht irreversibel gefällt. Um das zu vermeiden, werden nach dem D. R.-Pat. Nr. 216785 (Dr. Kužel und Julius Pintsch, A.-G.) Schutzkolloide, wie Gelatine, Tragant, Gummiarabikum, Lysalbinsäure usf., zugesetzt, welche gleichzeitig den Vorteil bieten, daß die Masse plastischer ist und ein Spritzen feinerer Fäden gestattet.

Durch Anätzen eines schon bei seiner Reduktion in höchst fein verteiltem Zustande erhaltenen Thoriummetallpulvers mit verd. Essigsäure (Verreiben in einer rauen Schale) erreichten Wedekind und Baumhauer[1] beim Auswaschen des Produktes einen Punkt, bei welchem das Metall als Hydrosol durchs Filter läuft. Das Filtrat zeigt dann im durchfallenden Lichte eine bräunliche Farbe und ist im auffallenden grau opalescierend. Das Hydrosol wandert im elektrischen Potentialgefälle nach der Kathode, ist demgemäß gegen Hydroxylionen sehr empfindlich und wird leicht durch dieselben zu einem Gel koaguliert, welches zum größten Teil aus Thoriumoxyd besteht. Infolge der enorm gesteigerten Oberfläche ist eben die ohnehin leichte Oxydierbarkeit des Metalles ebenfalls stark angewachsen. Gegen Wasserstoffionen ist das Hydrosol beständig und wird auch von verd. Mineralsäuren nicht gefällt. Durch Ausfrieren entsteht das Gel in Flocken. Die radioaktiven Eigenschaften des Hydorsols sind deshalb interessant, weil die Emanationsabgabe desselben durch die gesteigerte Oberfläche gegenüber dem gewöhnlichen Metalle ebenfalls gesteigert ist. Bei einem Versuche wird von 0,111 g gewöhnlichem Thorium ebensoviel Emanation abgegeben wie von 0,0235 g kolloidem Thorium.

---

1) Z. Koll. **5**. 191 bis 193; vgl. die Darst. kolloiden Zirkoniums durch Wedekind und Lewis Z. Koll. **2**. 289; Ref. Jahrb. Elch. **15**. 536.

Digitized by Google

Nach Beobachtungen von Alfred Himmelbauer[1] wird durch Einbringen eines Stückes reiner Gelatine in Ammoniumpolysulfidlsg. oder auch Schwefelwasserstoffwasser die Gelatine vom Rande aus nach und nach milchweiß getrübt. Die Bildung dieser kolloiden Schwefelausscheidung geht schneller vor sich, als die Zers. der entsprechenden Lsgg. ohne Gelatine. Der Vf. weist darauf hin, daß hier sicher ein katalytischer Vorgang vorliegt. Auch Agar wirkt ähnlich wie die Gelatine. Die Präparate zeigen das Tyndallphänomen, aber auch mit dem Mikroskop sind einzelne Körnchen zu erkennen.

Bei der Rk. zwischen H_2S und SO_2 in wäss. Lsg. entstehen Verluste an Schwefel durch Bildung von Polythionsäuren und kolloidem Schwefel. Das Patent Nr. 209960 (H. Hellsing) vermindert diese Verluste, indem dafür gesorgt wird, daß stets Schwefelsäure im Überschusse vorhanden ist. Diese koaguliert besonders gut das Schwefelhydrosol und setzt die Bildung von Thioschwefelsäuren bedeutend herab.

Den umgekehrten Effekt erstrebt das D. R.-Pat. Nr. 216824 (Dr. L. Sarason). Thiosulfat wird in Glyzerinlsg. event. noch unter Zusatz von Verdickungsmitteln, wie Gelatine, durch Säuren zersetzt. Die Gelatine wird wohl aber eher die Rolle eines Schutzkolloides im vorliegenden Falle spielen. Es entsteht eine dauernd durchsichtige und opalisierende Fl.

Im Zusatzpatente Nr. 216825 (Sarason) wird die Rk. zwischen SO_2 und H_2S unter den gleichen Bedingungen wie im Hauptpatente durchgeführt. Auch wird die analoge Rk. zwischen SeO_2 und H_2Se zur Erzielung von Selenhydrosolen geschützt.

Arbeiten über Sole von Oxyden und Salzen.

Die schon von van Bemmelen ausgesprochene Ansicht, daß der Unterschied zwischen a- und b-Zinnsäure nicht in dem Bestehen zweier versch. Modifikationen der Zinnsäuren, sondern nur in Strukturverschiedenheiten seinen Grund habe, wird jetzt von W. Mecklenburg[2] näher begründet. Einmal hat die b-Zinnsäure als Gel stets ein geringeres Adsorptionsvermögen als die a-Säure. Die letztere entsteht stets primär aus Stannisalzen und Stannaten und geht erst sekundär durch Zeiteinwirkung oder Temp-erhöhung in die b-Säure über. Aus a-Zinnsäure entstehen leicht durch Säuren Stannisalze, durch H_2S Stannisulfid, während aus der b-Säure erst durch längere

1) Z. Koll. **4**. 307 bis 308.
2) Z. anorg. Chem. **64**. 368 bis 374.

Digitized by Google

Einwirkung konz. Säuren unter Durchlaufung des a-Säurezustandes die erstere Umwandlung erfolgt. H_2S fällt aus dem Sol der b-Säure stets das Gel der b-Zinnsäure. Die a-Säure muß also kleinere Teilchen besitzen als die b-Säure, und zwar vollzieht sich die zeitliche Umwandlung von a nach b vollkommen kontinuierlich.

In einer längeren Abhandlung gibt Malfitano[1] für die deutschen Leser einen Überblick über seine Unterss. über die Hydrolyse von Eisenchloridlsgg. zu Hydrosolen des Eisenoxydes. Dabei beschreibt er auch die von ihm erstmalig angewendete Kollodiumfiltration dieser Hydrosole. Die einzelnen Arbeiten sind schon aus den Compt. rend. bekannt, so daß es genügt, darauf hinzuweisen, daß er das Eisenoxydsol ansieht als einen Elektrolyten mit einem sehr komplexen großen Kation, eine Anschauung, die auch von einer Reihe deutscher Forscher entwickelt und wohl nun auch endgültig bewiesen worden ist. Er unterscheidet aber solche Hydrosole von den Suspensionen kolloider Metalle, wie sie z. B. durch elektrische Zerstäubung erhalten worden sind, aber wohl nicht ganz mit Recht, da sicher auch für diese ähnliche Gesichtspunkte Geltung besitzen.

Die Nachprüfung versch. in der Literatur angegebener Methoden zur Darst. von Kupferquadrantoxyd Cu_4O, welche L. Moser[2] durchführte, hat ergeben, daß wahrscheinlich durch keine derselben eine Verb. dieser Art entsteht, sondern nur Gemische höherer Oxyde mit metallischem Kupfer. Dabei ist zu erwähnen, daß sehr verd. neutrale oder ammoniakalische Kupfersalzlsgg. durch Natriumhydrosulfit zu leicht oxydierbaren Hydrosolen reduziert werden, welche durch Elektrolyte rasch gelatiniert werden.

H. W. Woudstra[3] hat aus einem sehr verd., nach W. Biltz durch Dialyse einer Chrominitratlsg. erhaltenen, Chromoxydsole mit KOH das Gel gefällt, dann dieses Gel rein ausgewaschen, in Essigsäure gelöst und die Acetatlsg. bei 40° im Vakuum zur Trockne verdampft. Den Rückstand löste er in Wasser, dialysierte einen Teil der Lsg. und behandelte einen anderen Teil mit Wasserdampf, bis sich ein Niederschlag bildete. Diesen Niederschlag behandelte er dann mit Wasser und filtrierte. Hierdurch sowohl als durch die Dialyse erhielt er eine im durchfallenden Lichte braunrote, im auffallenden schmutziggrün opalisierende Fl., ein Chromoxydsol. Im elektrischen Potentialgefälle wanderte die Färbung von der Anode

1) Z. physik. Chem. **68**. 232 bis 253.
2) Z. anorg. Chem. **64**. 200 bis 214.
3) Z. Koll. **5**. 33.

Digitized by Google

weg. Gegen Elektrolyte ist das Sol sehr unempfindlich, 20 proz. Lsgg. geben keine Fällung.

Im Vereine mit Kurt Zahn hat C. Paal[1] seine Versuche über kolloide Halogenalkalisalze fortgesetzt und die kolloiden Kaliumsalze dargestellt. In Benzollsg. entstehen die flüssigen Sole des KCl durch Umsetzung von Kaliumverbb. der versch. Malonsäureester mit Chlorverb. in um so beständigerer Form, je größer die Mol.-gewichte der reagierenden Substanzen sind. Die durch die Umsetzung entstehenden Fll. sind meist klar und scheiden auf Zusatz von Petroläther oder Äther das feste Sol aus, welches sich wieder in Benzol zum flüssigen Sol löst. Meist kann man das feste KCl-Sol auch direkt durch Umsetzung der Komponenten in trockenem Äther gewinnen. Hat die Umsetzung erst durch längeres Erhitzen in Benzollsg. ihr Ende erreicht, so nimmt die Fl. eine viskosere Beschaffenheit an, und beim Filtrieren durch Papier geht kein KCl durchs Filter, sondern dieses bleibt als Gallerte zurück, und durch Petroläther entsteht eine Fällung, das feste reversible Gel, welche meist (allerdings nur nach kurzem Aufbewahren) mit Benzol wieder die ursprüngliche viskose Fl., das flüssige Gel, wie es die Vff. nennen, gibt. Leicht geht dieses bald in das irreversible Gel, eine amorphe Fällung, über. Durch Trocknen auch im Vakuum entsteht aus allen Modifikationen das irreversible Gel. Es hat sich aber auch hier wieder gezeigt, daß die kolloiden Formen des KCl nur durch gleichzeitige Anwesenheit org. Stoffe als Schutzkolloide Beständigkeit erlangen. Und zwar wird das flüssige Sol um so beständiger, je mehr von diesen Schutzkolloiden zugegen sind, und je größer ihr Mol-gewicht ist.

Unbeständiger als die flüssigen Sole des KCl sind die des KBr. Hier entstehen dieselben nur durch Rk. der Natriumverbb. substituierter Malonsäureester mit org. Bromverbb. und zwar am leichtesten, wenn man in ätherischer Lsg. zuerst das feste Sol darstellt und dieses dann in Benzol löst. Auch hier kann man die reversiblen Gele beobachten. Ihre Gewinnung ist analog der der reversiblen Gele des KCl. Noch unbeständiger wie die Sole des KBr sind die des KJ, die nur kurze Zeit sich halten und auch stets mit großen Mengen irreversiblen Gels gemischt sind. Es ist somit wieder die Gesetzmäßigkeit, die schon bei den kolloiden Natriumsalzen auftrat, zu beobachten gewesen, daß mit steigendem Atomgewicht der Halogene die Beständigkeit der kolloiden Alkalisalze rapide abnimmt. Dagegen scheint sie umgekehrt mit zunehmendem Atomgewicht der Alkalimetalle zuzunehmen.

1) Ber. **42**. 277 bis 290 und 291 bis 300.

Digitized by Google

Bekanntlich ist die Prüfung auf Nickelionen mit Schwefelammonium unzuverlässig, da sehr kleine Mengen überhaupt nicht mehr nachweisbar sind und größere Mengen die charakteristische Braunfärbung erst nach längerer Zeit geben. A. Thiel und H. Ohl[1] haben nun zunächst die Frage nach der Natur der braunen Lsgg. zu beantworten gesucht und sind zu dem Resultate gekommen, daß in denselben Nickelpolysulfide deshalb nicht angenommen werden können, da die braunen Lsgg. auch bei Abwesenheit von NH_3 und durch vollkommen polysulfidfreies Sulfid entstehen, daß ferner auch kein Ammoniakkomplex vorliegt, da braune Lsgg. auch in saurer Umgebung entstehen können. Es bleibt somit nur die Annahme der kolloiden Natur der braunen Lsgg. Zwar ist im Ultramikroskop nicht mit Sicherheit ein Lichtkegel zu erkennen, aber auch das Eisenoxydsol erweist sich meist als optisch leer. NH_3 würde dann durch seine Hydroxylionen und Polysulfid vielleicht durch einen Gehalt an kolloidem Schwefel der Bildung des Nickelsulfidsols günstig sein; denn beim Ansäuern reißt der daraus sich ausscheidende Schwefel auch das NiS vollkommen nieder. Der zeitliche Verlauf der Bildung des NiS verläuft nun nach den Versuchen der Vff. so, daß in ammoniakalischer Lsg. ceteris paribus die Rk-gschw. mit der Nickelsalzkonz. und mit der Sulfidkonz. steigt, dagegen mit der Ammoniakkonz. fällt. Mit steigender Temp. wird die Rk-gschw. in allen Fällen erhöht. Fremde Elektrolytzusätze verlängern fast durchweg die Rk-zeit, während die Braunfärbung selbst gegen diese Zusätze ziemlich unempfindlich ist. Freie Säure verzögert durchgängig die sichtbare Bildung des NiS, Temp-erhöhung wirkt beschleunigend. Die Ursache der Verzögerung der Ausscheidung des NiS sehen die Vff. darin, daß zunächst beim Vermischen der Reagenzien ein nicht stabiles Gleichgewicht eintritt, indem sich ein viel leichter lsl. NiS bildet, welches erst sekundär durch eine zeitlich verlaufende Rk. in stabilere Zustände übergeht. Die Vff. sehen diese zweite Rk. als einen Polymerisationsprozeß an und meinen gewiß damit einen Prozeß der Teilchenvergrößerung. Die kleinen Teilchen müssen ja leichter lsl. sein als die größeren.

Arbeiten über Stärke, Eiweiß und Gelatine, Gerberei.

E. Fouard[2] beschäftigte sich weiter mit der Stärke. Durch Filtration durch Kollodium erhaltene lsl. Stärke, deren spez. Drehungsvermögen 191,5° beträgt, vermindert unter dem Zusatz von Kalilauge ihr Drehungsvermögen. Die Änderung erfolgt momentan nach

1) Z. anorg. Chem. **61**. 396 bis 412.
2) C. r. **148**. 502 bis 505; Bull. soc. chim. [4] **5**. 381 bis 386.

Digitized by Google

dem Zusatz und ist reversibel, wenn man das zugesetzte Alkali neutralisiert. Mit steigendem Alkalizusatz wird α_D zuerst schnell, dann immer langsamer vermindert und strebt asymptotisch dem Werte 140,4° zu, welcher der Maltose zukommt. Derselbe Grenzwert wird erreicht, wenn man durch Erhitzen auf 100° immer größere Mengen der lsl. Stärke koaguliert. Daraus schließt der Vf., daß die Stärke durch fortgesetzte Hydrolyse schließlich Maltose gibt, die aber reversibel wieder in Stärke umgewandelt werden kann. Die letztere ist dann ein Kondensationsprodukt von Maltosemolekülen variabeler Menge. Eine weitere Studie Fouards[1] über die Aufnahme versch. Basen durch lsl. und kolloide Stärke zeigt, daß diese in versch. Maße nach dem Gesetze der Adsorption aufgenommen werden. KOH wird von lsl. Stärke am stärksten adsorbiert, viel weniger NH_3 und am wenigsten Piperidin. Kolloide Stärke hat KOH gegenüber eine geringere Adsorptionswirkung als lsl. Stärke.

Für das mol. Lsg-vol. der lsl. Stärke ermittelten C. F. Cross und E. J. Bevan[2] nach Versuchen von Brown und Morris[3] und Millar[4] bedeutend niedrigere Werte, als sich nach einer empirischen Formel, die nach J. Traube für andere org. Stoffe vollkommene Gültigkeit besitzt, aus der einfachen Formel $C_6H_{10}O_5$ ergibt. Ähnliche Abweichungen zeigt auch eine Reihe anderer Kohlehydrate. Diese Anomalien glauben die Vff. durch ausgedehnte Ringbildungen im Molekül erklären zu können, da bekanntermaßen Ringbildung eine Abnahme des mol. Lsg-vol. zur Folge hat. Bei der Cellulose liegen die Verhältnisse analog, nur sind sie noch komplizierter. Übrigens scheinen Versuche Mosenthals[5] über die Nitrierung der Cellulose zu gleichen Resultaten zu führen. Den Ausführungen der Vff. stimmt in einem Nachwort J. Traube bei, indem er betont, daß auch er Ringbildung zur Erklärung der von den Vff. beobachteten Anomalien annehme und überzeugt sei, daß gelöste Stärke und Cellulose bei weitem keine so hohen Mol-gewichte besitzen, als immer angenommen werde. Osmotische Mol-gewichtsbestimmungen kolloider Stoffe halte er für absolut verwerflich.

Gluten verhält sich ebenso wie Eiweiß; denn nach den Unterss. von Wood und Hardy[6] wird es durch geringe Säure- und Alkali-

1) Bull. soc. chim. [4] **5**. 828 bis 834.
2) Ber. **42**. 2198 bis 2024.
3) J. Chem. Soc. **71**. 1997.
4) Ib. **72**. 193.
5) J. Soc. Chem. Ind. **26**. 443; Z. angew. Chem. **20**. 1970.
6) Proc. Lond. R. Soc. **81** B, 38 bis 43; Z. Koll. **4**. 213 bis 214.

Digitized by Google

konzz. zu einer opaken kolloiden Lsg. verteilt, während es in reinem Wasser (CO_2-frei) und bei höherer Säure- (starke Säure) oder Alkalikonz. eine zusammenhängende unlsl. Masse gibt. Diesem Verhalten entspricht auch die Tatsache, daß die Kurve, welche die Abhängigkeit der Wanderungsgschw. von der Leitf. der Lsg. (bei reiner HCl) darstellt, ein Maximum besitzt und nach beiden Seiten bis zu der Wanderungsgschw. Null abfällt. Die saure kolloide Lsg. hat pos., die alkalische neg. Ladungssinn. Weiter prüften die Vff. die Wirkung von Salzen auf die saure kolloide Lsg., indem sie die Salzkonz. für jede Säurekonz. aufsuchten, bei der gerade vollkommene Fällung eintritt. Die Kurven weisen sämtlich ein Maximum auf. Endlich gehen die Vff. auf den Mechanismus der Erscheinung ein und diskutieren die physik. und chem. Theorie derselben. Bei der physik. wird nur das Bestehen einer elektrischen Doppelschicht um jedes Teilchen angenommen, während die chem. eine Salzbildung entweder der H- oder OH-Gruppen des Glutens annimmt. Die letztere wird vor allen Dingen dadurch gestützt, daß eine gewisse Menge Alkali vom Gluten vollkommen verschluckt wird, die Lsg. reagiert neutral. Interessant ist übrigens, daß schon die in kohlensäurehaltigem Wasser enthaltene H'-Konz. genügt, das Gluten zu suspendieren.

Nachdem Pauli mit seinen Schülern die Zustandsänderungen des Eiweißes unter anderem auch durch Elektrolytwirkung untersucht hatte, beschreitet er nun mit Samec[1] den umgekehrten Weg, indem er die Lsl-beeinflussung von Elektrolyten durch Eiweiß untersucht. Dabei zeigte sich, daß llsl. Elektrolyte durch Serum und Gelatine in ihrer Lsl. herabgesetzt werden, wahrscheinlich deshalb, weil ein Teil des Wassers durch den Proteinstoff in der Lsg. ersetzt ist. Slsl. Salze dagegen erfahren zum Teil eine sehr beträchtliche Lsl-erhöhung durch dieselben Proteinstoffe, und zwar steigt die proz. Lsl-erhöhung mit wachsender Slsl. an. Wahrscheinlich hat diese Erhöhung der Lsl. ihren Grund in der Bildung von Salzeiweißverbb. Die Wichtigkeit dieser Versuche für die Erkennung der Wechselwirkung zwischen Elektrolyten und Kolloiden im Organismus liegt auf der Hand und wurde auch eingehend von den Vff. gewürdigt.

Weitere Unterss. über Zustandsänderungen des Eiweißes, die Pauli und Handovsky[2] ausführten, haben gezeigt, daß die Viskosität von Eiweißlsgg. (dialysiertes Serum) mit steigendem Säurezusatz meist bis zu einem Maximum zunimmt, um dann wieder

1) Biochem. Z. **17** 235 bis 256.
2) Ib. **18**. 340 bis 371.

Digitized by Google

abzunehmen. Nur Essig- und Zitronensäure besitzen kein Maximum, sie bewirken stets eine Zunahme der Viskosität mit steigendem Zusatze. Gleichzeitige Ggw. von Salzen ruft eine mit steigendem Salzzusatze zunehmende Abnahme der Viskosität hervor. Die Salze reihen sich nach ihren Anionen $Cl < NO_3 < SCN < SO_4 < C_2H_3O_2$ ein. Die Salzzugabe scheint eine Verminderung der Eiweißionen und eine Vermehrung der freien Wasserstoffionen durch Eintritt von Salzionen ins Eiweiß herbeizuführen. Die Indikatorrkk. deuten wenigstens bestimmt darauf hin.

G. Buglia[1] hat die Gerinnungsgschww. von Blutserum, durch Dialyse fast vollkommen neutral gewordenem Serumalbumin in verdünnterem und konzentrierterem Zustande und von Muskelgewebe bei versch. Tempp. studiert. Die Kurve der Abhängigkeit der Gerinnungsgschw. von der Temp. zeigt stets dieselbe Form, auch die Abhängigkeit des log der Gerinnungsgschw. von der Temp. ist stets annähernd eine Gerade, aber die Lage der Kurven im Achsensystem ist versch. Offenbar liegt die Kurve für das Muskelgewebe deshalb so tief, weil hier die Konz. der Eiweißstoffe einen sehr großen Wert hat; denn auch die Kurve konz. Serumalbumins liegt tiefer als die des verdünnteren. Endlich ist das Blutserum deshalb am beständigsten gegen die Hitzegerinnung, weil in ihm noch eine beträchtliche OH'-Konz., die konservierend wirkt, herrscht, die im dialysierten Serum fast auf Null gesunken ist.

Die Quellung des Fibrins durch Säuren und Basen wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von Neutralsalzen stark herabgesetzt. Dabei ist die Wirkung der Salze nach Versuchen von Martin H. Fischer und G. Moore[2] gleich der Summe der Einzelwirkungen ihrer Ionen. Dabei ergibt sich folgende Reihe der Anionen: $Cl' < Br' < NO_3' < SCN' < J' < Acetat' < SO_4'' < PO_4''' < Tartrat'' < Citrat'''$ und der Kationen: $K' < Na' < NH_4' < Mg'' < Ba'' < Cu'' < Cu'' < Fe'''$, merkwürdigerweise dieselbe in saurer wie in alkalischer Lsg. Allerdings sind die Unterschiede in alkalischer Lsg. meist geringer wie in saurer.

Nach D. R.-Pat. Nr. 207018 (V. Frye) soll das Kasein aus Milch nach vorheriger Behandlung derselben mit Gleichstrom durch Säure vollkommener und in kürzerer Zeit ausfällbar sein, als ohne diese Vorbehandlung. Das gefällte Kasein wird zu plastischen Massen verarbeitet, die auch als Isoliermittel für den elektrischen Strom dienen können.

---

1) Z. Koll. 5. 291 bis 293.
2) Ib. 5. 197 bis 199.

Digitized by Google

Es ist bekannt, daß eine alkoholische Lecithinlsg. mit einer alkoholischen Lsg. von $CdCl_2$ einen Niederschlag gibt, in dem man eine Mol-verb. beider vermutete. Um die Richtigkeit dieser Vermutung zu prüfen, untersuchten Porges und Neubauer[1] das Verhalten einer größeren Reihe von alkoholischen Salzlsgg. in systematisch abgestuften Konzz. zu einer alkoholischen Lecithinlsg. Salze mit einwertigen Kationen ($Na^{\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$) geben keinen Niederschlag, dagegen solche mit zweiwertigen und dreiwertigen ($FeCl_3$) Kationen und Weinsäure erzeugen Niederschläge, oft zeigen sich dabei unregelmäßige Reihen. Traubenzucker und alkoholische Mastixlsg. verändern die alkoholische Lecithinlsg. nicht. Der Gehalt der Niederschläge an den Komponenten ist abhängig von der Konz. der angewendeten Lsgg., die Fällung ist also eine Kolloidfällung, obgleich z. B. die mit $CdCl_2$ entstehende kristallinische Form besitzt. Ätherische Lecithinlsgg. geben mit den ätherlsl. Salzen $FeCl_3$ und $HgCl_2$ ebenfalls Fällungen. Andere Salze sind in Äther unlsl., wenn man aber wäss. Lsgg. dieser Salze mit der ätherischen Lecithinlsg. schüttelt, so zeigt es sich, daß die Lsl. der Salze in der ätherischen Schicht erhöht oder überhaupt durch die Lecithinanwesenheit erst ermöglicht wird.

Bei Ggw. von Gelatine tritt stets, wie Liesegang[2] feststellte, wenn überschüssiges Tricalciumphosphat mit Kupferchlorid zusammentrifft, eine violette Färbung auf.

Um die in einer Gelatinelsg. sich vollziehenden zeitlichen Änderungen zu studieren, sind von W. Menz[3] die Ermittelung der Goldzahlen und ultramikroskopische Beobachtungen angewendet worden. Da sich nicht alle Goldhydrosole zur Bestimmung der Goldzahl eignen, hat der Vf. ein mit Formaldehyd in der Kälte mit Hilfe einer Goldkeimlsg. dargestelltes Goldsol verwendet. Es zeigte sich zunächst, daß Gelatinelsgg., die einen Tag alt sind, eine um so höhere Goldzahl besitzen, je konzentrierter sie sind; die Goldzahl nimmt dann nach einem weiteren Tage zu, und zwar am meisten bei den verdünntesten Gelatinelsgg. Die Zunahme der Goldzahl entspricht dabei einer Abnahme der Schutzwirkung der Gelatine. Die gleichen Resultate ergeben ultramikroskopische Beobachtungen, d. h. konz. Lsgg. von Gelatine zeigen größere Teilchen als verd., und mit der Zeit nimmt die Teilchengröße zu. Die konz. Lsgg. lassen außerdem noch

1) Z. Koll. **5**. 193 bis 197.
2) Ib. **5**. 248.
3) Z. physik. Chem. **66**. 129 bis 137.

Digitized by Google

gröbere Flocken erkennen. Nur den kleinen Teilchen kommt die Schutzwirkung zu, die Flocken sind im Gegenteil imstande, Gold aus dem Sole auszuflocken. Auch beim Erstarren von Gelatinelsgg. erfolgt eine Teilchenvergrößerung.

Bei der Prüfung der Diffusionsfähigkeit versch. Salze in Gelatine hat es sich gezeigt, daß viele ebenso schnell in Gelatine wie in reines Wasser diffundieren. Andere diffundieren langsamer. Schließlich haben Procter und Law[1] auch Ferri-, Aluminium- und Chromisalze zur Unters. herangezogen. Dabei zeigte es sich, daß hier das Anion stets schneller diffundiert als das Kation, d. h. die Produkte der Hydrolyse diffundieren mit versch. Gschw., die Säure eilt voran. Wird Chromichlorid mit Na_2CO_3 stärker basisch gemacht, so ändert das nichts an der Diffusion, dagegen beschleunigt ein Zusatz von Na_2CO_3 zu Chromisulfat die Diffusion der Säure und verlangsamt die der Basis.

Auf zwei Arbeiten von Procter und Hirst[2] über die technische Kontrolle von Gerbbrühen, die auch Vergleiche zwischen versch. Bestimmungsmethoden der Gerbstoffe mit Hautpulver, chromiertem Hautpulver, nach der Löwenthalschen Methode bringen, sei hier nur des technischen Interesses halber hingewiesen. Sie zeigen wieder, daß eigentlich jede Methode ein anderes Resultat liefert.

Desgleichen seien zwei Arbeiten von Bennet[3] zur Bestimmung der Leimsubstanz in Leimbrühen einmal nach Kjeldahls Methode der Stickstoffbestimmung und einer Methode erwähnt, die direkt das Ammonsulfat in der Fl., die durch Erhitzung der Substanz mit konz. Schwefelsäure entsteht, nach Neutralisation der überschüssigen H_2SO_4 bestimmt, indem das entstandene $(NH_4)_2SO_4$ mit HCOH zu Hexamethylentetramin und freier Schwefelsäure umgesetzt wird, die man titriert. Beide Methoden geben übereinstimmende Resultate.

Nach D. R.-Pat. Nr. 212346 (Supf) lassen sich Agar-Agar, Leim, Kasein, Stärke und die Dextrine des Handels durch Salze org. Sulfosäuren und deren Derivate verflüssigen, die verflüssigten Produkte lassen sich eintrocknen zu einem wie Leim aussehenden Präparate, das aber vollkommen in kalten Wasser lsl. ist. Die Produkte lassen sich mit Formaldehyd härten, die Härtung ist aber stark verzögert, besonders wenn Alkohol zugegen ist.

Mit der gerbenden Wirkung versch. Salze auf Gelatine beschäftigt sich eine Arbeit von Lüppo-Cramer.[4] Vanadinchlorid und

1) J. Soc. Chem. Ind. **28**. 297 bis 299.
2) Ib. **28**. 293 bis 294 und 294 bis 297.
3) Ib. **28**. 291 bis 292 und 292 bis 293.
4) Z. Koll. **4**. 21 bis 23.

Digitized by Google

Vanadinoxydsalze überhaupt üben eine stark gerbende Wirkung auf Gelatine aus. Salze des Nickels und Kobalts tun dies nicht, wohl aber ihre kolloiden Oxyde, wenn man beispielsweise Gelatine mit etwas NaOH versetzt und dann diese in Ni- resp. Co-Salzlsgg. badet. Gleichermaßen gerben auch die kolloiden NiS und CoS. Die Oxydgerbung kann durch Oxalat rückgängig gemacht werden, da dieses mit den Oxyden lsl. Komplexe bildet. Chromalaun gerbt erst beim Eintrocknen der Schicht, basische Chromoxydsalze dagegen fällen direkt Gelatinelsgg. Es ist also eine hydrolytische Spaltung nötig. Der Vf. meint, daß die Ansicht von Lumière und Seyewetz, daß nur Oxydationsmittel eine verd. Lsg. von Gelatine koagulieren, so gedeutet werden müßte, daß die Salze der höheren Oxydationsstufen der Metalle leichter zur Hydrolyse geneigt sind, als die der niederen Oxydationsstufen, und daß lediglich die durch die Hydrolyse entstehenden Oxydhydrosole die gerbende Wirkung ausüben.

Zur Vernähung von Operationswunden im Körperinnern hat man teils ganz unlsl. Fäden, z. B. Silberdraht oder Seide, teils relativ llsl. und resorbierbare Fäden aus Darmsaite, Katgut verwendet. Kuhn[1] ist es nun gelungen, durch Behandlung des Darmes mit Jod in Jodkaliumlsg. und Drehen desselben in dieser Lsg. zu einem Faden ein dem Seidenfaden gleichwertiges und doch resorbierbares Nähmaterial zu erhalten. Die Behandlung ist eine regelrechte Gerbung; denn der Faden ist undurchdringlich für Körperfll. und ist nicht quellbar. Vor der Gerbung wird übrigens der Darm durch Einlegen in eine Pottasche- und darauf in eine Jodkaliumlsg. gequollen, so daß er für die Jodaufnahme empfänglicher wird, alles Manipulationen, die man ja zum Teil auch vor der Gerbung der tierischen Haut vornimmt.

Mehrwertige Phenole wirken bei Luftabschluß auf tierische Haut nicht gerbend. Läßt man aber die Luft zutreten, so tritt Gerbung ein. Daß diese Gerbung durch die Oxydationsprodukte der Phenole zustande kommt, geht daraus hervor, daß diese, also die Chinone selbst gerbungsfähig sind. Das D. R.-Pat. Nr. 206957 (Meunier und Seyewetz) benutzt beide Methoden zur Gewinnung von Leder. Dabei ist bemerkenswert, daß nur sehr wenig Gerbmaterial angewendet zu werden braucht.

Durch D. R.-Pat. Nr. 195643 ist ein Verfahren zur Gerbung von Häuten mit alkalischer Sulfitzelluloseablauge geschützt. Dabei wird aber ein mißfarbiges Leder erhalten. Versetzt man die Lauge

1) Z. Koll. 5. 298 bis 301.

Digitized by Google

aber mit Salzsäure, so entsteht nach D. R.-Pat. Nr. 211348 (H. Philippi) ein äußerlich lohgelbes, im Schnitt braunes Leder.

Gummi.

Von Hardy war angegeben worden, daß gewöhnlicher schwarzer Gummi eine Netz- oder Schwammstruktur besitzt, wie man an dünnen Schnitten sehen könne. Andere Forscher hatten behauptet, daß die Kügelchen im Latex eine Hülle besäßen, die bei der Koagulation zerspringe und den im Inneren enthaltenen Saft ausfließen ließen. Demgegenüber konnte Schidrowitz[1] durch sorgfältige Unterss. bei hoher Vergrößerung nachweisen, daß auch im trockenen Gummi die nebeneinanderliegenden Kügelchen zu erkennen sind, genau wie im Latex und einer benzolischen Gummilsg. Bei der Behandlung eines dünnen, klaren Gummihäutchens mit Schwefelchlorür tritt allerdings Netzstruktur auf, aber auch die Kügelchen bleiben deutlich sichtbar.

Es war bisher noch unbekannt, welcher Natur Kautschuklsgg. in org. Lsg-mitteln als Toluol, CS_2, CCl_4 usw. sind. Woudstra[2] konnte nachweisen, daß sie sämtlich kolloid sind, da keine Spur Gummi durch eine geeignete Membran in das reine Lsg-mittel diffundiert. Mit der Zeit und namentlich mit steigender Temp. tritt Trübung der Lsgg. ein. Die Zeitwirkung hat eine Abnahme der inneren Reibung der Lsg. zur Folge. Woudstra fand also denselben zeitlichen Gang der inneren Reibung an diesen Kautschuklsgg., wie an den Silberhydrosolen[3]

Die Koagulation der Kautschukmilch, des Latex, soll direkt zu einem Kautschuk mit guter Zugfestigkeit und „Nerv“ führen. Manchmal entsteht dabei aber eine mehr oder weniger zähflüssige Masse, der Rohkautschuk wird „leimig“. Um die Ursachen dieses Leimigwerdens, die man Bakterienwirkungen oder auch Oxydation zuschrieb, aufzuklären, sind neuerdings wieder mehrfache Unterss. angestellt worden. Unter anderen hat Spence[4] unter sorgfältiger Ausschaltung von Keimen eine Probe von Latex der Funtumia elastica mit wenig Schwefelsäure, eine andere mit der gleichen Menge Wasser versetzt, hat dann beide Proben einen Monat lang bei 35° gehalten und fand, daß nach vollkommener Koagulation mit Alkohol die mit Schwefelsäure behandelte Probe leimig, die andere dagegen

1) Z. Koll. **4**. 87 bis 88.
2) Ib. **5**. 31 bis 32.
3) Ib **3**. 233; Ref. Jahrb. Elch. **15**. 516.
4) Ib. **4**. 70 bis 76.

Digitized by Google

normal wurde. Von beiden Proben machte er dann Elementaranalysen, ferner bromierte er einen Teil und führte hiervon Brombestimmungen aus. Die Zahlen stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Ebenso war der Harzgehalt beider Proben gleich. Obgleich bei beiden Proben ziemlich starke Oxydation des Kohlenwasserstoffs eingetreten war, kann also das Leimigwerden nicht durch Oxydation des Gummis, auch wohl nicht durch eine Änderung des chem. Aggregatzustandes im Molekül bedingt sein, muß vielmehr auf eine Verschiedenheit des physik. Aggregatzustandes, d. h. Verschiedenheit der Größe der Mol-komplexe, zurückgeführt werden. Allerdings ist nicht ausgeschlossen, daß Bakterienwirkungen Verhältnisse schaffen können, die das Leimigwerden des Rohgummis begünstigen. Hierzu bemerken Frank und E. Marckwald[1], daß es ihnen gelungen ist, durch Behandlung des Latex mit einer kleinen Menge Schwefelsäure und vollkommene Koagulation des Kautschuks durch Eingießen der Milch in die zehnfache Menge kaltes bzw. siedendes Wasser Kautschukproben von ganz hervorragender Qualität zu gewinnen. Sie sind vielmehr der Ansicht, daß durch das lange Verweilen der mit Schwefelsäure versetzten Kautschukmilch bei 35° die Teilchen unfähig wurden, in einen genügend hohen Aggregatzustand überzugehen, wie er dem normalen Kautschuk eigen ist.

Eine Arbeit von Bing[2] beschäftigt sich mit den Veränderungen, die an Kautschuk, welcher aus vulkanisiertem durch Erhitzen mit NaOH unter Druck regeneriert wurde, zu bemerken sind. Die Veränderungen bestehen auch hier in einem Leimigwerden und sind stets mit dem Auftreten von Schwefelsäure verbunden. Es ist also sicher, daß hier Oxydationsprozesse sich abspielen, welche wenigstens sekundär bei dem Leimigwerden des Gummis eine Rolle spielen. Diese Veränderungen des Kautschuks werden durch die Ggw. von Bleisalzen und besonders von Kupfersalzen stark beschleunigt.

Unterss. von Schidrowitz und Goldsbrough[3] endlich haben dazu geführt, eine Beziehung zwischen der Viskosität von Rohgummilsgg. und der Stärke oder dem „Nerv“ des Gummis aufzustellen. Die Kurve der Abhängigkeit der Viskosität der Benzollsgg. des Gummis von deren Konz. ist bei kleinen Konzz. eine gekrümmte Linie, geht aber von einer bestimmten Konz., der „kritischen“, an in eine Gerade über. Aus der Gleichung dieser Geraden berechnen die Vff. die Viskosität einer 100 proz. Lsg., also des reinen Gummis.

1) Z. Koll. 5. 189 bis 191.
2) Ib. 4. 232 bis 235 und 5. 260 bis 261.
3) Ib. 4. 226 bis 232.

Digitized by Google

Die so gefundene Zahl zeigte eine direkte Beziehung zum Nerv des Gummis derart, daß diese Zahl um so größer ausfällt, je stärker der Gummi ist.

Seife.

Es sind schon von vielen und namhaften Forschern Theorien über die Waschwirkung der Seife, d. h. ihre Fähigkeit, Schmutzflecke zu entfernen, aufgestellt worden, ohne daß eine derselben vollkommen befriedigte. Daher hat es W. Spring[1] unternommen, weitere Versuche zur Klärung der Frage anzustellen, und zwar hat er zu dem Zwecke zunächst das Verhalten von Stoffen, die im Schmutz enthalten sind, ohne Ggw. von Fett gegen Seifenlsgg. untersucht. In der vorliegenden Mitteilung beschränkt er sich auf Beschreibung seiner Versuche mit vollkommen entfettetem Kienruß. Dieser Ruß mischt sich leicht mit Wasser, und die schwarze Fl. klärt sich nur langsam auf. Aber Seifenlsg. hält den Ruß noch viel länger suspendiert, und zwar ist ein Optimum bei bestimmter Seifenkonz. zu erkennen. Auch alkoholische Seifenlsgg. besitzen ein solches Optimum. Ebenso verhalten sich wäss. Lsgg. von Alkalien. Während eine wäss. Rußsuspension oder eine Suspension in alkoholischen Seifenlsgg. durch Filtrieren geklärt wird, und der Ruß so am Filter haftet, daß er nicht abzuspülen ist, läßt eine Suspension in Seifenlsg. keine Spur von Ruß auf dem Filter zurück. Die in wäss. Seifenlsgg. bei Rußgegenwart entstehenden Absätze sind ölig und zähe und verstopfen bald das Filter. Sie enthalten eine saure Seife; denn die überstehende Lsg. ist aschenreicher geworden, enthält also eine basische Seife. Da nun noch eine rein wäss. Rußsuspension im elektrischen Potentialgefälle den Ruß nach der Kathode wandern läßt, während eine Seifenlsg. an der Anode eine saure Seife in weißen Fäden abscheidet, so meint Spring die Waschwirkung auf eine Agglutination des Rußes mit der sauren Seife zurückführen zu sollen.

Anwendung der Kolloidchemie auf photographische Probleme.

Lüppo-Cramer[2] hatte schon früher gefunden, daß in den photographischen Bildschichten die Stellen stärkster Belichtung Silber hellerer Farbe, d. h. gröberer Struktur, wie die übrigen schwächer belichteten Stellen enthält. Da die absolute Größe der Adsorption mit der Gesamtoberfläche des Adsorbens wächst, so enthält dieses helle Silber weniger Fixiernatron adsorbiert als die schwärzeren Silber-

1) Z. Koll. 4. 161 bis 168.
2) Ib. 4. 92 bis 94.

Digitized by Google

stellen, so daß hiermit erklärt wird, warum Persulfat, welches in seiner Wirksamkeit durch Fixiernatron beeinträchtigt wird, zuerst an den Stellen stärkster Belichtung Abschwächung bewirkt. Auch durch Entw. mit KBr-Zusatz entsteht ein hellgraues Silber, welches nach dem Wässern der Platte von Persulfat schnell gelöst wird. Es beruht also die KBr-Wirkung auf einer Veränderung des Silberkornes, welches nicht im schwarzen Gelzustand entstehen kann.

Gegen diese Auffassung der verzögernden Wirkung der Bromide in den photographischen Entwicklern als kolloidchem. Vorgang nimmt S. E. Sheppard[1] Stellung. Er faßt diese Bromidwirkung als rein rk-kinetischen Vorgang auf. KBr soll dadurch den Entw-vorgang verzögern, daß es die Konz. der Ag-Ionen, die das AgBr liefert, vermindert.

Es war schon bekannt, daß Bleichlorid imstande ist, AgCl gegen die Lichtwirkung beständiger zu machen. Als Lüppo-Cramer[2] dieser Beobachtung nachging, fand er dieselbe nicht nur bestätigt, sondern stellte sogar fest, daß schon gefärbtes AgCl durch Zusatz von $PbCl_2$ wieder im Lichte ganz ausbleicht. Ferner bleibt ein Niederschlag von AgBr bei Ggw. von $PbBr_2$ viel voluminöser, als er in Abwesenheit desselben bei der Rk. von $AgNO_3$ mit KBr ausfällt; ja selbst durch nachträglichen Zusatz einer Lsg. oder Suspension von $PbBr_2$ nimmt er beim Schütteln eine voluminösere Beschaffenheit an, läßt sich auch im Gegensatze zu gealtertem AgBr durch Gelatine „emulgieren", und bleibt am Lichte völlig unverändert, während reines AgBr bekanntlich dunkel wird. Der Vf. erklärt dies abweichende Verhalten durch eine Komplexbildung zwischen AgBr und $PbBr_2$. Endlich weist der Vf. auf die merkwürdige Tatsache hin, daß AgCl durch Pinachrom rein blau gefärbt wird, während AgBr durch diesen Farbstoff eine rote Farbe annimmt.

Wilhelm Ostwald hatte darauf hingewiesen, daß nach seinem Gesetze der Rk-stufen eigentlich das gereifte Bromsilber stabiler als ungereiftes sein sollte. Wie man weiß, ist aber gereiftes AgBr der Reduktion zugänglicher als ungereifes. Das erklärt Raphael Ed. Liesegang[3] so, daß nur von den durch das Licht gebildeten Keimen, sei es daß diese aus Ag oder aus Ag_2Br bestehen, die Reduktion durch den Entwickler ausgeht. In gereiftem AgBr befinden sich diese Keime in einem großen Komplexe von AgBr, der

1) Z. Koll. **5**. 43 bis 44.
2) Ib. **5**. 103 bis 104.
3) Ib. **4**. 63 bis 64.

Digitized by Google

Entwickler hat also in denkbar größter Nähe AgBr zur Verfügung, welches als Ag sich an den Keim anlagern kann. Dabei gibt der Vf. der Subbromidtheorie den Vorzug, indem er annimmt, daß aus dem Ag_2Br Keime durch den Entwickler Ag gebildet wird, dieses mit dem zunächst in demselben Molekülkomplexe befindlichen AgBr wieder Ag_2Br gibt, so daß die Rk. sich so durch den Molekülkomplex fortpflanzt. Ein Übergreifen des Vorganges auf ein anderes keimloses Korn ist also hiernach unmöglich. Als Analogon dieses Vorganges betrachtet der Vf. den Vorgang der Auflsg. von Metallen durch Schaffung von Lokalelementen und Fortpflanzung von Reizen, die er als chem. Rkk. auffaßt, durch Nerven.

Anwendung der Kolloidchemie auf Biologie und Medizin.

Bekanntlich können Kolloide die Lsl. von Kristalloiden stark beeinflussen. So ist die in Wasser slsl. Harnsäure im kolloidhaltigen Harn bedeutend leichter lsl. Scheidet sie sich aber einmal aus, so nimmt sie bedeutende Kolloidmengen auf. Z. B. kommen im Harnwege Neugeborener manchmal massenhafte Harnsäureausscheidungen vor, die leuchtend gelb bis rotgelb von dem mitausgeschiedenen Urochrom gefärbt sind. Aber diese Ausscheidungen sind reversibel, sobald die Harnsäuremenge abnimmt, löst der Harn dieselben wieder auf. Ist aber die Kolloidausscheidung irreversibel, so ist keine Auflsg. möglich, und es kommt zur Harnsteinbildung. Ein solches irreversibles Kolloid ist das Fibrin. Um künstlich die Ausscheidung desselben zu studieren, versetzte Schade[1] eine Fibrinlsg. mit Niederschlägen von Calciumphosphat oder -karbonat und gab dann $CaCl_2$ zu. Es findet dann eine Gerinnung statt und das Gerinsel wird mit der Zeit hart, steinartig. Es genügt dazu schon 0,7 bis 1% Fibrin. Die Erhärtung wird durch Temp-erhöhung und Druck befördert. Im Körper findet nun eine solche Ausscheidung gradweise statt. Hat sich einmal ein Fibringerinsel gebildet, so scheiden sich slsl. Kristalloide auf dessen Oberfläche ab, wie durch besondere Reagensglasversuche festgestellt wurde, und zwar ist die Vereinigung um so fester, je weicher das Gerinsel ist. So geht es fort, und der gebildete Stein zeigt eine geschichtete Struktur. Übrigens sind solche geschichtete Strukturen auch im Mineralreich häufig zu beobachten, wie die Rugen- und Erbsensteine beweisen.

O. Porges[2] gibt einen Überblick über die Anwendung der Kolloidchemie zur Erklärung pathologischer Prozesse. Der Gallenstein-

1) Z. Koll. **4**. 175 bis 180, 261 bis 268. 2) Ib. **5**. 301 bis 305.

Digitized by Google

bildung geht eine Entzündung der Gallenblase voraus, die dabei abgestoßenen Epithelien bilden Kerne für die Anlagerung des steinbildenden Materials. Viele Stoffe der Gallenfl. sind Kolloide, und zwar neg. Natur, außerdem sind normalerweise Salze vorhanden; aber stark fällend wirkende Salze, als Ca-Salze, nur in äußerst geringer Konz. Da in den Gallensteinen Ca und oft auch Fe und Cu vorgefunden wurden, endlich stets Eiweiß darin enthalten ist, muß gefolgert werden, daß durch die Entzündung beträchtliche Mengen von Ca-Salzen und Eiweiß in die Gallenblase gelangen, die zur Fällung des Cholesterins und der anderen Kolloide der Galle Veranlassung geben. Auch die Bildung von Harnsteinen ist auf das unter pathologischen Bedingungen in dem Harn auftretende Fibrin zurückzuführen. Zum Schlusse wird auch die Serumdiagnostik, namentlich die Wassermannsche Luesrk., vom kolloidchem. Standpunkte aus betrachtet. Zwar gibt auch normales Serum eine ähnliche Rk., die wie die Wassermannsche von einer Fällung begleitet ist; das Luesgift verbreitert aber das Gebiet der Fällung ganz bedeutend, so daß unter günstig gewählten Bedingungen, wie sie bei der Wassermannschen Rk. vorliegen, normale Sera keine Fällung geben.

H. Schade[1] weist darauf hin, daß die Balneologie sich mit der Wirkung der salzhaltigen Quellwässer auf den Organismus beschäftigt, also mit den Wechselbeziehungen zwischen Kolloiden und Kristalloiden im Blute und in der Lymphfl. Hierfür sind die Paulischen Versuche des Verhaltens von Salzlsgg. gegen Eiweiß von der größten Bedeutung. Ferner sind die katalytischen Wirkungen der Kolloide und ihre Adsorptionseigenschaften (Toxin-Antitoxinrkk.) höchst wichtig. Vf. bespricht eingehend die neuesten Arbeiten auf diesen Gebieten und tut zum Schluß einen Ausblick in das „verheißungsvolle Gebiet der Kolloidchemie des Protoplasmas".

In einer weiteren Abhandlung sucht Schade[2] die Bedeutung der Kolloidchemie für die Therapie in übersichtlicher Zusammenstellung darzulegen. Eine Reihe kolloider Metalle, in erster Linie das kolloide Silber (Collargol), kolloides Kalomel und kolloider Schwefel, wird therapeutisch namentlich zu antiseptischer Wirkung verwendet. Ferner wird zu innerer und äußerer Anwendung Bolus albus und Kohlepulver in antiseptischem Sinne empfohlen. Sie wirken offenbar als Adsorbentien. Ähnlich dürfte sich auch die Wirkung der Schlammbäder usf. erklären lassen. Die Eigenschaft frisch ge-

1) Z. Koll. **5**. 2 bis 8.
2) Ib. **5**. 281 bis 286.

Digitized by Google

fällten Eisenoxydes als antidotum arsenici ist namentlich durch W. Biltz erklärt worden. Gelatine wird als Blutungsstillungsmittel innerlich gegeben, da durch dieselbe Gerinnung eintritt. Die Serum- und Fermenttherapie gehört durchaus in den Rahmen der Kolloidchemie und erwartet von letzterer bedeutende Aufklärung. Auch die Einatmung flüssig und trocken zerstäubter Substanzen fällt in ihr Gebiet. Zur Herst. von versch. Arzneimitteln werden die verschiedensten Schutzkolloide seit alters verwendet. Die Milch wird durch Zusatz einiger bestimmter Schutzkolloide, welche im Rahm, in Kindermehlen enthalten sind, für den Säuglingsmagen zuträglicher. In der chirurgischen Therapie spielt als Kolloid die Seife eine der wichtigsten Rollen. Als Mundschutz wird eine Reihe von Kolloiden verwendet. Die Wirkung der Salze auf den Organismus ist durchaus als Beeinflussung des Kolloidzustandes aufzufassen (z. B. auch Styptica und Adstringentien). Auch die Narcotica, die sämtlich lipoidlsl. Stoffe sind, verändern durch ihr Eindringen in die lipoiden Anteile des Zellprotoplasmas die Gesamtprotoplasmamasse. Endlich hat auch die Strahlentherapie Zustandsänderungen der Körperkolloide im Gefolge.

Auf eine längere Unters. von Ascoli und Izar[1] über die Beeinflussung der Autolyse durch anorg. Kolloide sei hier nur hingewiesen, weil die Arbeit zu speziell biologisches Interesse bietet, und aus derselben keine für die Natur der Kolloide wichtige Gesetzmäßigkeiten sich ergeben haben. Höchstens sei erwähnt, daß die anorg. Kolloide mit steigender Menge meist zunächst eine Steigerung der Autolyse, später aber eine Hemmung derselben bewirken.

Eine weitere Unters. von Izar[2] behandelt den Einfluß von Silberhydrosolen auf den Stickstoffumsatz.

In diesem Zusammenhange sei auch auf eine umfangreiche Arbeit von Foà und Aggazzotti[3] aufmerksam gemacht, die die physiologische Wirkung der verschiedensten kolloiden Lsgg. zum Gegenstande hat.

Endlich beschäftigt sich eine Arbeit von Preti[4] mit dem Einfluß von Bleihydrosol auf den Stickstoffumsatz.

Im allgemeinen besitzen alle von M. Ascoli[5] auf ihre biologische Wirksamkeit untersuchten Hydrosole die Eigenschaft, die Autodigestion von Leberbreiaufschwemmungen zu fördern, aber es

1) Biochem. Z. **17**. 361 bis 394.
2) Ib. **20**. 266 bis 291.
3) Ib. **19**. 1 bis 82.
4) Ib. **21**. 551 bis 560.
5) Z. Koll. **5**. 293 bis 298.

Digitized by Google

machen sich dabei individuelle Wirkungen der einzelnen Hydrosole geltend. Während eine Reihe (Ag, Pt usw.) mit steigendem Zusatze stets eine Steigerung der Autolyse bedingen, geht die Steigerung bei anderen (Fe_2O_3, Hg usw.) nur bis zu einem Maximum, um mit weiter steigendem Zusatze schließlich einer Hemmung Platz zu machen. Das Ag-Hydrosol kann dabei durch Gifte vergiftet werden, ist aber einer Erholung fähig. Es ist gleichgültig, ob das Ag-Hydrosol mit oder ohne Schutzkolloid angewendet wird, aber defibriniertes Blut hebt die autolysebeschleunigende Wirkung des nicht stabilisierten Ag-Hydrosoles auf, während es das stabilisierte nicht beeinflußt. Dieselbe Eigentümlichkeit tritt auch in der Stoffwechselbeeinflussung des Ag-Hydrosoles wieder hervor, während stabilisiertes und nichtstabilisiertes Hg-Hydrosol gleiche Wirkung haben. Die Hydrosole rufen eine beträchtliche Stickstoffausfuhr als Harnstoff und Harnsäure hervor, doch machen sich auch hier individuelle Eigenschaften der Hydrosole geltend. Ganz gleichermaßen wie die Hydrosole beeinflussen auch die entsprechenden Salze den Stoffwechsel und die Autolyse, dabei ist das Kation des Salzes das maßgebende. Eine Vergiftung der Salzwirkung konnte nicht beobachtet werden. Eine Reihe von Hydrosolen und die entsprechenden Salze besitzen hämolytische Eigenschaften, andere nicht. Vergiftung konnte beim Ag-Hydrosol nicht beobachtet werden, dagegen hemmt Blutserum durch seine Eiweißstoffe die Hämolyse.

Eine andere Arbeit M. Ascolis[1] ist der Unters. der Hämolyse bei Ggw. von nach Bredig dargestelltem Silberhydrosol bzw. von Silbersalzen gewidmet. Sowohl durch Silberhydrosol wie durch Silbersalze wird die Hämolyse beschleunigt, durch die Salze aber in bedeutend stärkerem Grade als durch das Hydrosol. Da das letztere aber nicht frei von lsl. Silberverbb. (Ag_2O) ist, so führt Ascoli mit vollem Rechte dessen Wirksamkeit auf das Vorhandensein geringer Mengen von Ag-Ionen zurück.

Den Eintritt der Hämolyse hatte man bisher auf rein osmotische Ursachen zurückgeführt und hatte angenommen, daß dann, wenn durch eine niedrigere äußere osmotische Konz. eine Schwellung des Blutkörperchens eintritt, schließlich die das Hämoglobin umgebende semipermeabele Haut platzt und das Hämoglobin austreten läßt. Ein Austreten des Hämoglobins kann aber auch durch Schrumpfung des Blutkörperchens bei höherem äußeren osmotischen Druck veranlaßt werden. Es war nun aber nachgewiesen worden, daß die osmo-

1) Z. Koll. 5. 186 bis 189.

Digitized by Google

tischen Gesetze keine genaue Gültigkeit haben. Martin H. Fischer[1] nimmt deshalb an, daß zwischen dem Emulsionskolloid des Stromas der Blutkörperchen, einem Protein, und dem Suspensionskolloid, dem Hämoglobin, eine Adsorptionsverb. besteht, welche durch versch. Wirkungen gestört und zerstört wird. Diese Theorie konnte der Vf. durch das Verhalten einer künstlichen Adsorptionsverb. zwischen Fibrin, einem dem Stroma sehr ähnlichen Emulsionskolloid, und neutralem Karmin, einem Suspensionskolloid, ausreichend stützen. Fibrin nimmt eine große Menge Karmin auf und färbt sich rot. Auch im Blutkörperchen überwiegt das Hämoglobin des Stroma ganz bedeutend. Diese künstliche Adsorptionsverb. verhält sich nun ganz so wie die Blutkörperchen. Sie bleibt in physiologischer Kochsalzlsg. intakt, dagegen gibt sie an reines Wasser, an Salzlsgg. stärkerer Konz., besonders aber an Lsgg. von Säuren und Alkalien, an Harnstofflsgg., an Äthyl- und Methylalkohol, an Glyzerin den Farbstoff ab, indem sich eine klare rote Lsg. bildet und das Fibrin in Flocken zu Boden sinkt. Dabei ist nie bei der Hämolyse Quellung und Abgabe der roten Farbe streng voneinander zu trennen. Bei kleinen Alkalikonzz. quillt das Fibrin enorm und der Farbstoff tritt aus, bei hohen dagegen wird ebenso der Farbstoff abgegeben, aber die Quellung ist viel geringer. Zweifellos sind diese Versuche sehr überzeugend, doch verhehlt sich der Vf. nicht, daß bei der Hämolyse noch kompliziertere Verhältnisse obwalten, da dort wenigstens vier Kolloide zusammenwirken.

Anwendung der Kolloidchemie auf Agrikultur- und Mineralchemie.

P. Rohland[2] stellte Betrachtungen über die Bedeutung der Kolloidstoffe in der Ackererde an. Die größere oder geringere Durchlässigkeit des Bodens hängt nur ab von seinem geringeren oder höheren Kolloidgehalte. Die Adsorptionsphänomene des Bodens stehen in enger Beziehung zu den kolloiden Eigenschaften der Tone im Boden. Die Tone halten kompliziert zusammengesetzte Farbstoffe und kolloide gelöste Stoffe zurück. Aber auch gewisse Ionenarten, als CO_3'' und PO_4''', werden begierig adsorbiert. Es ist wohl möglich, daß dies durch Austausch zwischen Na' und Ca'' zustandekommt. Die adsorbierten Salze kommen dann den Pflanzen als Nährstoffe zugute. Ferner verhindern die Kolloidstoffe die Kristallisation, es

1) Z. Koll. 5. 146 bis 150.
2) Ib. 4. 190 bis 191 und 5. 243 bis 244.

Digitized by Google

kommt nicht zu Ausblühungen und Auswitterungen. Man kann sagen, daß der Boden um so fruchtbarer ist, je mehr Kolloide er enthält.

P. Ehrenberg[1] weist auf Arbeiten neueren Datums von Schlösing hin, welche sich mit der Einwirkung von Farbstoffen auf Ackererde befassen. Dieser Forscher stellte fest, daß von den meisten Farbstoffen nur die Kolloidbestandteile des Bodens angefärbt werden, während Quarz, Orthoklas usw. ungefärbt bleiben. Aber auch auf die versch. Bodenkolloide wirken versch. Farbstoffe in versch. Weise ein. Endlich stellt der Vf. die Behauptung Rohlands, er habe zuerst auf die Adsorptionsphänomene der Ackererde hingewiesen, dahin richtig, daß van Bemmelen schon längst vor ihm die Adsorption der Ackererde studiert hat, und bereits Schlösing die kolloiden Eigenschaften des Tones genau kannte.

F. Cornu[2] zählt nach der Naumann-Zirkelschen Systematik diejenigen Mineralien auf, welche als Gele zu betrachten sind. Er weist darauf hin, daß sie alle durch Verwitterungsprozesse, oft unter Einwirkung starker Elektrolyte, entstanden sind. Die einfacher zusammengesetzten entsprechen stets analogen kristalloiden Körpern. Alle diese Gelmineralien haben traubig-stalaktische und glaskopfähnliche Formen, zeigen muscheligen Bruch, sind öfter durchsichtig oder durchscheinend, doch kommt auch seifige und erdige Beschaffenheit vor; endlich finden sich manche als Gallerten. Die meisten verhalten sich optisch wie isotrope Körper, doch kommt oft starke Spannungsdoppelbrechung vor.[3] Solche Gele, die Wasser verloren haben, zeigen die optischen Eigenschaften trüber Medien. Die einfacher zusammengesetzten Gele nennt Cornu[4] Pseudostöchiolithe, und die Erfahrung, daß diesen kristallisierte Mineralien analoger Zus. entsprechen, bezeichnet er als das Gesetz der Homoisochemite. Ihre Entstehung schreibt er der Aufnahme gelöster Stoffe bis zu stöchiometrischen Verhältnissen durch einfache Hydrogele zu. So entstehen sekundäre, tertiäre usw. Adsorptionsverbb., zwischen denen Übergänge bestehen können. Von diesen unterscheiden sich Verbb. vom Typus des Cassiusschen Goldpurpurs dadurch, daß diese unter dem Mikroskope homogen erscheinen und sehr wechselnde Zus. besitzen.

Die Gele des Mineralreiches können entweder homogen sein oder aus Gelgemischen bestehen. Die letzteren wiederum bilden

1) Z. Koll. 5. 100 bis 101.
2) Ib. 4. 15 bis 18 und 187 bis 188.
3) Siehe auch Lazarević, Z. Koll. 4. 306 bis 307.
4) Ib. 4. 89 bis 90.

Digitized by Google

sich einmal durch Koagulation, dann kann man die Einzelbestandteile mikroskopisch unterscheiden, oder sie entstehen durch Wechselwirkung entgegengesetzt geladener Hydrosole, dann erscheinen sie unter dem Mikroskop homogen. Alle Arten von Gelen bilden leicht einfache oder auch mehrfache Adsorptionsverbb. Cornu und Lazarević[1] zählen eine große Anzahl solcher Adsorptionsverbb. auf, welche in folgenden Gruppen vorkommen: Hydroxydgele, Sulfatgele, Phosphatgele, Arseniatgele, Silikatgele, org. Gele.

Nach diesem Cornuschen Gesetze lassen sich nun eine Reihe von Mineralien gut klassifizieren.[2] So besteht der Bauxit, abgesehen von adsorbierten Verbb., aus einem Gemenge von Aluminiumoxyd- und Eisenoxydgelen und den Kristalloiden Diaspor und Hydrargillit. Auch die isotropen Umwandlungsprodukte der Minerale der seltenen Erden sind nach Cornus[3] durch die Arbeiten von Szilard[4] gewonnener Überzeugung kolloide Stoffe. Ferner weist Bauer[5] darauf hin, daß der Thaumasit von der Zus. $CaSiO_3 + CaCO_3 + CaSO_4 + 15H_2O$ eine quartäre Adsorptionsverb. im Sinne Cornus sei, die durch Anlagerung der Moleküle $CaCO_3$ und $CaSO_4$ an eine dem Plombierit ähnliche Substanz $CaSiO_3 + aq$, also an ein Gel, entstanden sei. Der Magnesit entsteht durch Verwitterung von Serpentin oder Peridotit neben Opal, Gymnit, Pikrolith und Dermatin.[6] Wenn man MgO in Sodawasser auflöst, so entsteht bei 0° $MgCO_3 + 4\,aq$ (Lansfordit), bei höheren Tempp. $MgCO_3 + 3\,aq$ (Nesquehonit) neben kolloidem Magnesit. Offenbar ist der Ilsemannit ($Mo_3O_8 + x\,aq$) aus dem schwarzen, staubförmigen, kolloiden Molybdänsulfid (Jordisit) entstanden.[7]

Die Umwandlung eines Gels in ein kristallisiertes Mineral geht durch Wasserentziehung, sei es durch Salze, sei es durch Frost, vor sich. Aber auch umgekehrt können aus kristallisierten Mineralen Gele sich bilden. Hierfür geben Cornu und Leitmeier[8] eine Reihe von Beispielen. Verlieren die Gele Wasser, so tritt nach Unterss. Cornus[9] Schrumpfung ein und damit erhält das Gel pos. Spannungsdoppelbrechung. Wasseraufnahme bewirkt Quellung und neg. Doppel-

1) Z. Koll. **4**. 295 bis 298.
2) Cornu u. Redlich, Z. Koll. **4**. 90.
3) Z. Koll. **4**. 91.
4) Ref. diese Zeitschr. **15**. 357 bis 358.
5) Z. Koll. **4**. 91.
6) Redlich, Z. Koll. **4**. 189.
7) Cornu, Z. Koll. **4**. 190.
8) Z. Koll. **4**. 91 bis 92.
9) Ib. **4**. 189 bis 190.

Digitized by Google

brechung. Der Vf. stellt diese Erscheinung in Parallele zu dem Auftreten von Doppelbrechung in tierischen Geweben nach vorhergehender Behandlung mit gewissen Reagenzien. Übrigens haben Mineralgele und org. Gele eine ganze Reihe von Eigenschaften gemein: z. B. die Wabenstruktur, die Fähigkeit zu schrumpfen und zu altern.

Über weitere Anwendungen der Kolloidchemie auf Mineralogie und Geologie wird von Doelter und Cornu[1] berichtet. Nach einer historischen Einleitung von Doelter, in der unter anderem auch auf die Bedeutung der Gele im Mineralreiche hingewiesen wird, werden eine Reihe kurzer Notizen veröffentlicht. Cornu hat einige Tonerdekieselsäuregele, wie sie von Stremme dargestellt worden sind, optisch untersucht. Sie erschienen meistens klar durchsichtig und isotrop; nur eins hatte das Aussehen trüber Medien und wurde erst unter Wasser unter Luftabgabe klar. Sie quollen in Kupferoxydammoniak auf. Ferner hat Dittler die Kolloidnatur des Erbsensteines dadurch erwiesen, daß er feststellte, daß dieser sich wie andere Mineralgele in Farbstofflsgg. anfärbt, während kristallisierte Minerale das nicht tun. Hans Leitmeier endlich berichtet über Dendriten und Verwitterungsringe und ihre Beziehungen zu den von Liesegang und Bechhold studierten Erscheinungen. Die Dendriten können sich sekundär, und zwar auf nur einer Fläche, oder zugleich mit dem Körper, in dem sie enthalten sind, bilden. Sodann ref. der Vf. eine große Zahl früherer Beobachtungen über derartige Dendriten der zweiten Art an mineralischen Substanzen und meint, daß dieselben durch Kristallisation in kolloidem Medium wie bei den Liesegangschen Versuchen entstanden sind. Die Verwitterungsringe sollen durch Niederschlagsmembranbildung im kolloiden Medium wie bei den Bechholdschen und Liesegangschen Versuchen entstanden sein.

Nach folgenden Gesichtspunkten gibt F. Cornu[2] eine Systematik der Kolloide des Mineralreiches. Die Kolloidchemie muß angewendet werden auf das Gebiet der Lehre von der Sedimentation in der Natur, auf die Hydrogele und -sole des Mineralreiches (Gelgeographie), auf die hyalinen Körper oder natürlichen Gläser, endlich auf die diluten Färbungen von Kristalloiden.

Nach Ansicht von Cornu[3] ist die heutige Verwitterungslehre im Lichte der Kolloidchemie nicht mehr zeitgemäß. Es ist viel-

1) Z. Koll. **4**. 275 bis 285.
2) Ib. **4**. 298 bis 300.
3) Ib. **4**. 291 bis 295.

Digitized by Google

mehr unter Verwitterung nur die Veränderung, die die Gesteine an der Erdoberfläche durch den Einfluß der Atmosphärilien erleiden, zu verstehen. Dabei bilden sich neben llsl. Kristalloiden, wie Gips, $FeSO_4$ usf., stets Mineralgele. Der Vf. weist dann auf den Unterschied der rein atmosphärischen Verwitterung und einer solchen hin, bei welcher org. Stoffe (Vegetationsdecke) oder CO_2 mitwirkten. Die Bildung von Kaolin, dem Kieselsäuretonerdegel, aus Feldspat ist eine Verwitterung, während der kristallinische Kaolinit ($H_4Al_2Si_2O_9$) auf ganz anderem, nämlich thermalem Wege entstanden ist. Allerdings kann im Laufe der Zeit Kaolin sich in den kristallinischen Kaolinit umwandeln. Die Oerflächenverwitterung ergibt stets Gele, während eine säkuläre Verwitterung in der Tiefe der Gesteine auch Kristalloide oft unter Mitwirkung starker Elektrolyte erzeugt. Aus dem Umfange des Begriffes „Verwitterung" scheidet der Vf. Zersvorgänge aus, die er als pathologische Erscheinungen bezeichnet. Solche sind: thermale Kaolinisierung, Grünsteinbildung, Talkbildung, Serizitisierung und Zeolithisierung. Die Produkte der Verwitterung sind naturgemäß abhängig von den Klimaten, unter denen die Verwitterung stattfindet. Demgemäß kann man wohl eine Gelgeographie konstruieren.

Anwendung der Kolloidchemie auf verschiedene technische Fragen.

Eine interessante Abhandlung von Wilhelm Michaëlis sen.[1] behandelt den Erhärtungsprozeß der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel. Bei Wechselwirkung zwischen Kieselsäure und Kalkhydrat bildet sich stets das Gel des Kalkhydrosilikates, erst bei 90° entstehen kristallisierte Salze. Übrigens wird selbst Quarz von $Ca(OH)_2$ je nach seiner Feinheit mehr oder weniger stark angegriffen. Zur Quellung von Kieselsäure und Zement bedarf es einer gewissen Mindestmenge an $Ca(OH)_2$, die der Vf. als Schwellenwert bezeichnet. An sehr viel Wasser gibt Zement einen großen Teil (über die Hälfte) seines CaO-Gehaltes ab, dann wird aber vom Zement auch aus gesättigtem Kalkwasser nur wenig $Ca(OH)_2$ wieder aufgenommen. Außer CaO wird aber an viel Wasser noch kieselsaures Alkali abgegeben, welches aus der Lsg. durch mehr $Ca(OH)_2$ ausgefällt wird als Kalkhydrosilikatgallerte. Das Abbinden des Zementes läßt sich nun so erklären: Durch das Anmachwasser werden Kalk, Kalkaluminat, Kalksulfat und Alkalisilikat gelöst, die alsbald Kristalle von Kalkaluminat-

1) Z. Koll. 5. 9 bis 22.

Digitized by Google

sulfat in der kalkreichen Lsg. bilden, die entstehenden Nadeln bilden einen Filz, durch den die einzelnen Körner des Zementes Zusammenhalt bekommen. Soweit ist das Verhalten des Zementes beim Abbinden, wie das des Gipses. Aber nun kommt noch beim Zement hinzu, daß das Calciumsilikat durch das $Ca(OH)_2$ gerinnt, selbst den Kalk zurückhält und immer dichter und starrer, dadurch aber auch immer undurchlässiger wird. Dieses letzte Moment hat Vf. dadurch bewiesen, daß auf 1400° erhitzte Kieselsäure mit Kalkbrei gemischt ein ebenso festes Gefüge gibt wie Zement. Ebenso wie das Aluminiumoxyd kann aber auch Fe_2O_3 sich mit Kalk vereinigen, worauf die Selbstreinigung von Eisen im Beton vom Roste beruht. Ersetzt man im Zemente den Kalk durch Baryt, so erhält man eine nur durch Kristallisation wie Gips erhärtende Masse, die nicht hydraulisch ist, weil keine Gelbildung erfolgt. Die beschriebenen Vorgänge gehen nun nicht bis in den innersten Kern der Zementkörner vor sich, sondern spielen sich mehr an der Oberfläche ab, wenn auch das Wasser etwas tiefer eindringt und dadurch den entstandenen Gelen entzogen wird. Das geht daraus hervor, daß schon erhärteter und im Wasser aufbewahrter Zement nach sorgfältigem Pulvern imstande ist abermals abzubinden, ja dieses Verhalten sogar noch ein zweitel Mal zeigt. Ferner konnte der Vf. feststellen, daß alle Zusätze zum Zement, welche eine Kristallbildung begünstigen, den Abbindeprozeß verlangsamen, dagegen alle Zusätze, die die Gelbildung unterstützen, die Bindung beschleunigen.

Auch P. Rohland[1] äußerte sich über ähnliche Fragen, gibt allerdings damit nicht viel Neues. Die Kolloidchemie ist es gewesen, die neuerdings in wichtige und stark umstrittene Fragen der Zement- und Tonindustrie Klarheit gebracht hat. Der Erhärtungsprozeß des Zementes wurde früher als eine Salzbildung oder Zers. stark basischer Calciumsilikate durch das Wasser aufgefaßt. Day und Shephard haben aber gezeigt, daß solche Calciumsilikate gar nicht existieren, daß vielmehr CaO in fester Lsg. oder als Adsorptionsverb. im Zemente enthalten ist, welche durch Wasser $Ca(OH)_2$ abspalten, welches seinerseits die Kolloide des SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 koaguliert. Es tritt Quellung und Aufnahme von CO_2 unter Bildung von $CaCO_3$ ein. Die Quellung und Koagulation bedingt wieder eine leichte Aufnahme und feste Umschließung amorpher und kristalloider Körper (Beton und Eisenbeton). Die Plastizität der Tone ist in ihrem Gehalte an Kolloidstoffen begründet, welche Wasseraufnahmevermögen oder ganz allge-

1) Z. Koll. 4. 223 bis 226.

Digitized by Google

mein Adsorptionsfähigkeit besitzen. Die Plastizität kann von sonst nicht plastischen Tonen durch Zuführung anorg. oder org. Kolloide erworben werden. Durch den Prozeß des Faulens werden solche gebildet. Durch den Prozeß der Wasseradsorption tritt Vol-verminderung und Wärmeentw. ein. $H^{\cdot}$ steifen plastischen Tonbrei an, OH' verflüssigen ihn (Tongießerei), nach des Vf. Auffassung soll demnach durch $H^{\cdot}$ der Plastititätsgrad erhöht, durch OH' vermindert werden.

Paul Ehrenberg[1] setzt seine Betrachtungen über die Bedeutung der Kolloide für viele technische Probleme fort. In diesem Teile seiner Abhandlung geht der Vf. auf die Bedeutung der Kolloidchemie auf die landwirtschaftliche Technologie näher ein. Bei der Weinbereitung nimmt der Most eine ziemliche Menge von Kolloiden, Eiweiß-, Gummi- und Schleim- und endlich Gerbstoffen aus den Trauben, den Hülsen und Kämmen auf, und zwar um so mehr, je länger er mit diesen in Berührung bleibt. Ein Teil dieser Kolloide wird schon durch die Entstehung des Alkohols bei der Gärung gefällt. Oft entstehen aber Schleimstoffe durch Bakterien aus den Kohlehydraten, es bildet sich dann zu wenig Alkohol, um eine Fällung zu bewirken. Gerbstoffe würden, indem sie selbst mit andern Kolloiden Fällungen erzeugen, deren und ihre Menge vermindern. Auch Gummisubstanzen können sich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes im Wein bilden, die zu Braunfärbungen und Verblassen der Farbe von Rotweinen Anlaß geben. Wenn diese Unzuträglichkeiten nicht von selbst durch Gärung und Reifung verschwinden, muß man durch „Schönen“ nachhelfen. Dieses kann durch Filtration durch Papierbrei, Quarzsand, Holzkohle, Asbest usw. oder durch Zusatz eines Kolloides, welches mit den Weinkolloiden eine Fällung gibt, die diese und das zugesetzte Kolloid enthält, geschehen. Im letzteren Falle hängt die Wahl des Mittels (Gelatine, Hausenblase, Eiweiß, Blut, abgerahmte süße Milch, Kasein) und dessen Menge von der Natur des Weines ab. Greift man in dieser Hinsicht fehl, so kann das Schönungsmittel „stecken“ bleiben, d. h. es entsteht keine Fällung und zu den schon im Weine vorhandenen Kolloiden hat man noch ein neues hinzugefügt.

Für die Kenntnis der Vorgänge in der Brauerei hat ebenfalls die Kolloidchemie die größte Bedeutung, da die Enzymtätigkeit stark in dieses Gebiet schlägt. Schädigung bzw. Förderung der Diastasewirkung durch versch. Ionen und andere Kolloide sind bereits untersucht worden, auch der Einfluß der Temp. auf gelöste und trockene

1) Z. Koll. 4. 76 bis 86.

Digitized by Google

Zymase. Ein größerer oder geringerer Kalkgehalt des Wassers ($CaCO_3$) hat demnach schon auf das Weichen der Gerstenkörner wie auf den Geschmack des Bieres (Vollmundigkeit) den größten Einfluß. Ein Eisengehalt kann umgekehrt eine mangelhafte Vollmundigkeit herbeiführen, ein Mangel, der durch Enteisenung des Wassers vor dem Brauen beseitigt werden kann. Wichtig ist weiter, daß die Hefe sich gut und dicht absetzt (der sog. „Bruch"), das kann durch Anwesenheit zu großer Eiweißmengen, die als Schutzkolloide wirken, fehlschlagen.

Die Backfähigkeit eines Mehles hängt von der Steigkraft des Klebers ab; man kann die Backfähigkeit z. B. durch Zusatz sehr eiweißreicher Ackerbohnen erhöhen. Merkwürdigerweise tut dies auch ein Alaunzusatz, offenbar durch das dreiwertige Al'''. Auch das Altbackenwerden sucht der Vf. durch einen Kolloidvorgang, den Übergang des Amylodextrins aus dem Sol- in den Gelzustand, zu erklären.

In der Stärkeindustrie sucht man die Stärke möglichst vollkommen von den Eiweißstoffen im sog. Fruchtwasser zu trennen, aber die letzteren wirken, in je größerer Menge sie vorhanden sind, um so mehr als Schutzkolloide und beeinträchtigen die Trennung. Hier hat man mit Erfolg Elektrolytzusätze (H_2SO_4 resp. $NaOH$) angewendet.

Endlich spielen die Kolloide in der Zuckerfabrikation die allerbedeutendste Rolle. Der Diffusionsprozeß soll bewirken, daß möglichst geringe Kolloidmengen in den Saft gelangen. Hier hat man sogar schon die Elektroosmose vorgeschlagen. Die Scheidung soll weiter nur einer Entfernung der Kolloidstoffe dienen. Auch die Osmose der Melasse verfolgt denselben Zweck, den Zucker diffundieren zu lassen, während die Kolloidstoffe nicht fähig sind durch die Membran zu gehen.

In diesem Zusammenhange sei auch auf eine Studie von K. Arndt[1] über die Bedeutung der Kolloide für die Technik, die er später zu einem selbständigen Buche erweiterte, hingewiesen.

Weiter behandelt ein Aufsatz Fritz Emslanders das Wasser in der Brauerei.[2] Der Vf. bespricht zunächst den Einfluß des Kalkgehaltes des Wassers auf die Zus. der Maische. Es wurde schon früher gefunden, daß $Ca(OH)_2$ die Viskosität von Stärkekleister erhöht. Ein Kalkgehalt des Betriebswassers erhöht die Ausbeute nament-

1) Z. Koll. 4. 1 bis 5.
2) Ib. 5. 25 bis 30.

Digitized by Google

lich bei längerer Einwirkung, erniedrigt die Maltose- und Proteinmengen, erhöht also die Dextrinmengen, verlängert die Dauer der Verzuckerung, erhöht die Farbtiefe, die Viskosität der Würzen und den Vergärungsgrad, erzeugt Opaleszenz und verringert die Koagulierung der Eiweißstoffe. Die Eiweißstoffe werden durch das $Ca(OH)_2$ weiter abgebaut und reißen infolgedessen nicht durch Koagulation bei der Gärung die für die Vollmundigkeit des Bieres wertvollen Suspensionen nieder. Früher setzte man dem reifenden Biere kleine Mengen Betriebswasser zu und erhöhte dadurch dessen Vollmundigkeit. Vielleicht wird auch durch den Alkoholgehalt des Bieres kolloides $CaCO_3$ erzeugt. Die Bierkolloide adsorbieren außerdem CO_2, und zwar natürlich um so mehr, je feiner verteilt dieselben im Bier enthalten sind. Diese feine Verteilung erfahren sie aber durch $Ca(OH)_2$. Endlich ist auch für das Weichwasser ein $Ca(OH)_2$-Gehalt wichtig, es werden die Zellhäute angegriffen, wodurch die Gerste leichter aufschließbar wird.

Natriumsalze der Oxyfettsäuren besitzen fast kein, die der Oxyölsäure nur schwaches Emulgierungsvermögen. Im D. R.-Pat. Nr. 206305 (Konsort. f. elektrochem. Ind. und G. Imbert) ist die Erfindung geschützt, daß Halogenoxy- oder Halogenfettsäurealkalisalze, die mit weniger Alkali, als dem Halogengehalte entspricht, behandelt wurden, eine starke Emulgierungsfähigkeit zukommt. Zu dem Zwecke wird z. B. Oleïn mit unzureichenden Sodamengen versetzt und dann eine bestimmte Menge Chlor eingeleitet.

Zum Schlusse sei noch auf die zusammenfassenden und allgemeinverständlichen Abhandlungen hingewiesen, von denen eine von Ehrenfeld[1] die experimentellen Stützen der Atomistik in sehr anschaulicher und klarer Form bringt. Die zweite stammt von Freundlich[2] und behandelt die Bedeutung der Kapillarchemie für technische und physiologische Fragen. Die dritte endlich ist von Fahrion[3] geschrieben und verbreitet sich eingehend über die Vorgänge bei der Lederbildung.

1) Z. angew. Chem. **22**. 1346 bis 1349.
2) Ib. **22**. 1393 bis 1395.
3) Ib. **22**. 2083 bis 2097, 2135 bis 2140, 2187 bis 2194.

Digitized by Google

XIV. Anwendungen der physikalischen Chemie auf Medizin und Physiologie.

Nervenreizung. — In einem kritischen Sammelreferat über die Fortschritte in den Beziehungen zwischen physikalischer Chemie und Physiologie behandelt Höber[1] die neueren elektrophysiologischen Unterss., insbesondere die Nernstsche Theorie der elektrischen Momentanreize.[2] Zur Deutung der von Nernst eingeführten Akkomodationshypothese, die gewisse Abweichungen der Reizkurven vom theoretischen Verlauf begründen soll, liegt nach Höber die Annahme nahe, daß die im Sinne der Nernstschen Theorie durch den elektrischen Reiz hervorgerufene Ionenkonzänderung an den Membranen einen Kolloidvorgang in diesen zu wecken hat und daß die Nernstsche Theorie nur dann genau gelten kann, wenn der Kolloidvorgang der Konz-änderung genau konform — also ohne Hysteresis — verläuft. Werden jedoch durch anwesende Elektrolyte oder andere Bedingungen Hysteresiserscheinungen der Kolloide bewirkt, so ergeben sich Abweichungen von der Nernstschen Theorie. Es ist bekannt, daß gewisse kolloidale Zustandsänderungen, die bei raschem Elektrolytzusatz ausgelöst werden, ausbleiben, wenn man den Zusatz des Elektrolyten sehr langsam vornimmt. In Parallele hierzu scheint die bekannte physiologische Tatsache zu stehen, daß eine Nervenerregung ausbleibt, wenn man die Stromstärke des Reizstromes ganz langsam von null aus ansteigen, den Strom „einschleichen" läßt.

Lapicque liefert eine Theorie der elektrischen Erregung auf Grund des Studiums der Diffusion mit Hilfe eines hydraulischen Modells.[3] Diese Theorie soll eine Erweiterung der Nernstschen Theorie der Nervenerregung bilden und, da auch Konzänderungen in größerer Entfernung von den Zellmembranen berücksichtigt werden, zur Erklärung der Beobachtungen bei längere Zeit währenden Reizen ausreichen. Dem hydraulischen Modell liegt die Idee zugrunde, daß sich die an der Eintrittsstelle des Stromes erzeugte Konz-änderung nach dem Fickschen Gesetz ins Innere der Fl. fortpflanzt.

Muskelelektrizität. — Cykulski und Dunin-Borkowski haben umfangreiche Messungen über den Einfluß von Membranen

1) Z. f. Elektroch. **15**. 514.
2) Vgl. Jahrb. Elch. **15**. 559 ff. (1908).
3) C. r. **149**. 871.

Digitized by Google

und Diaphragmen auf elektromotorische Kräfte[1] angestellt. Es wurden z. B. Ketten vom Typus

$$H_2 \mid {}^1/_{10}\,n\,HCl \mid {}^1/_{100}\,n\,HCl \mid H_2 \quad (22^0)$$

gemessen und an der Berührungsstelle der beiden Lsgg. in geeigneter Weise kolloide Diaphragmen, tierische Membrane oder Muskeln eingespannt. Aus der dabei erfolgenden EMK-Änderung wurde unter der Voraussetzung, daß die Nernstsche Formel für Fl-potentiale auch auf membranhaltige Ketten angewandt werden kann, auf eine Änderung der Überführungszahl des Elektrolyten an der Berührungsstelle geschlossen und mit Hilfe der Nernstschen Formel die für die Membran gültige Überführungszahl des Elektrolyten berechnet. So ergab z. B. die obige Kette:

ohne Diaphragma . .	$E = 0{,}0195$ Volt	$(n = 0{,}172)$
mit Fischblase . . .	0,0263 „	$n = 0{,}221$
mit Eiweiß	0,0471 „	0,397
mit Gelatine	0,0635 „	0,535
mit Pergamentpapier .	0,0148 „	0,126

In ähnlicher Weise wurden auch andere Ketten mit Elektroden, die bezüglich des Kations oder Anions umkehrbar waren, gemessen. Nach den Ergebnissen nimmt fast immer (außer beim Pergamentpapier) die Überführungszahl des Anions zu. Versuche an lebenden Muskeln (z. B. Bauchwand des Frosches) zeigten, daß auch diese eine Änderung der Überführungszahl bewirken, daß aber wenigstens bei NaCl-Lsgg. die Änderung der EMK nicht ausschließlich durch die Diaphragmawirkung des Muskels bedingt wird, sondern auch von der EMK des Muskelstromes abhängt, während bei KCl-Lsgg. die durch den Eigenstrom des Muskels verursachten Unterschiede außerordentlich gering sind. Vff. kommen auf Grund ihrer Ergebnisse zu dem Schluß, daß der von der unversehrten Stelle eines Muskels zur Läsionsstelle fließende Ruhestrom nicht durch die saure Rk. am Muskelquerschnitt bedingt sein kann und daß die EMK des Ruhestroms an einer anderen Stelle als am Querschnitt oder am Orte der Gewebsläsion zu suchen ist.

Biochemische Wirkungen der Elektrizität. — Kudo hat Versuche über den Einfluß der Elektrizität auf die Fermente[2] angestellt. Ptyalin, Pepsin und Trypsin verhalten sich gegen die Faradisation indifferent. Das gleiche scheint für das Verhalten dieser

1) Anz. Akad. Wiss. Krakau **1909**. I, 660.
2) Biochem. Z. **16**. 233.

Digitized by Google

Fermente gegen Teslaströme zu gelten, vorausgesetzt, daß sekundäre Einflüsse (Temp-steigerung) vermieden werden. Dagegen führt der galvanische Strom beim Speichel und Magensaft unter allen Umständen bei nur einigermaßen intensiverer Einwirkung zu einer Schädigung, beim Pepsin sogar zu einer vollständigen Vernichtung der fermentativen Wirkung. Ptyalin ist gegenüber dem galvanischen Strom wesentlich resistenter als Pepsin, Trypsin noch widerstandsfähiger als Ptyalin. Es bleibt unentschieden, ob die schädigende Wirkung des galvanischen Stromes durch eine direkte Zerstörung des Fermentmoleküls oder indirekt durch chem. Umsetzungen bedingt ist, die sich unter dem Einfluß des Stromes in dem umgebenden Medium abspielen.

A. von Lebedew[1] behält sich mit Rücksicht auf eigene, im Gange befindliche Unterss. über den gleichen Gegenstand vor, später auf die Ergebnisse von Kudo sowie auf Unterss. von Michaelis[2] zurückzukommen.

Nach R. Löwenherz soll sich eine deutliche Beschleunigung des Wachstums der Gerste durch Elektrizität (Versuche über Elektrokultur. II. Mitteilung[3]) erzielen lassen. Gewöhnlicher Gleichstrom, der die körnerhaltige Erde durchströmt, übt schädigende Wirkungen aus. Dagegen ist bei Gleichstrom, dessen Richtung in der Minute zweimal gewechselt wird, oder bei Wechselstrom ein erheblich rascheres Wachstum der Pflanzen zu beobachten. Die Wirkung soll dem Strom als solchem und nicht den chem. Produkten der Elektrolyse zuzuschreiben sein, da sie mit der Lage der Körner zur Stromrichtung wechselt.

Temperaturkoeffizient. — Th. Paul zeigt auf Grund älterer, in Gemeinschaft mit Prall[4] ausgeführten Unterss., daß der chemische Reaktionsablauf beim Absterben trockener Bakterien bei niederen Temperaturen[5] sich der einfachen Gleichung

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{N}{N-n}$$

anpaßt, wo N die Anzahl lebender Bakterien im Anfang, n die Zahl der zur Zeit t abgestorbenen Bakterien und k die Gschw-konst. des Absterbens ist. Die Versuche wurden an Staphylokokken angestellt,

1) Biochem. Z. **17**. 188; vgl. auch Ib. **11**. 392 (1908).
2) Vgl. S. 523.
3) Z. f. Pflanzenkrankh. **18**. 336.
4) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundh.-Amt. **26**. Heft 2 (1907).
5) Biochem. Z. **18**. 1.

Digitized by Google

die auf Granaten angetrocknet, bei Zimmertemp. oder im Eisschrank aufgehoben wurden. Die Konst. k erfährt bei Erhöhung der Temp. von etwa 6 auf etwa 16°, d. i. um 10°, eine Steigerung im Verhältnis 0,15 : 0,26 = 1,7. Mit Hilfe dieses Koeff. berechnet sich, daß bei der Temp. der flüssigen Luft etwa 622 Jahre erforderlich wären, bis die Zahl der lebenden Bakterien auf die Hälfte vermindert ist. Im Einklang mit dieser Folgerung wurde nach 100- und nach 125 tägiger Aufbewahrung bei der Temp. der flüssigen Luft keine Abnahme der lebenden Bakterien gefunden. Für die Haltbarmachung von Staphylokokken zu vergleichenden Desinfektionsversuchen genügt es, die Bakterien bei — 83° (Äther-Kohlensäuregemisch) aufzubewahren. Für das Absterben trockener Bakterien bei hohen Tempp. kommen zum Teil andere Ursachen in Betracht als bei niederen Tempp.

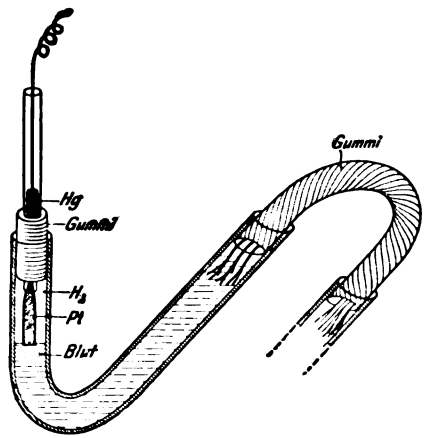


Fig. 17.

Gleichgewichte in Körperflüssigkeiten. — L. Michaelis und Rona (Elektrochemische Alkalinitätsmessungen an Blut und Serum[1]) empfehlen eine sehr einfache Form der Wasserstoffelektrode (vgl. Fig. 17), die insbesondere eine rasche und genaue elektrometrische Ermittlung der $H^{\cdot}$-Ionenkonz. physiologischer Fll. gestattet. Als Gefäß dient ein spitzwinklig gebogenes Glasrohr. Die etwa rechteckige Elektrode aus dünnem Platinblech verjüngt sich zu einem spitzen Zipfel, der in eine Glasröhre eingeschmolzen wird. Die Elektrode wird, wie üblich, platiniert und vor jeder neuen Platinierung ausgeglüht. Die Gefäße werden mit der Unters-fl. gefüllt und dann mit Hilfe einer kapillaren Zuleitung so viel Wasserstoff eingeführt, daß die Elektrode eben nur 2 mm tief in die Fl. eintaucht. Bei schäumenden physiologischen Fll. ist es vorteilhaft, die Elektrode den Fl-spiegel nicht mehr oder kaum berühren zu lassen; die Schaumwände vermitteln den Kontakt genügend. Die Erfahrung hat gelehrt, daß bei Anwendung dieses Kunstgriffes sich das Wasserstoffpotential fast momentan einstellt. Die Verb. mit der Gegenelektrode vermittelte, wie in der Fig. 17 angedeutet, ein fl-durchtränkter Baumwoll-

1) Biochem. Z. **18**. 317.

Digitized by Google

faden in einem Stück Gummischlauch. Der Vorteil dieser Anordnung vor älteren, für den gleichen Zweck angegebenen besteht darin, daß der Fl. keine wesentliche Menge ihres natürlichen Gas-(Kohlensäure-) gehaltes entzogen, anderseits aber für Sättigung der Elektrode mit Wasserstoff Sorge getragen wird. Die Genauigkeit der Methode wurde durch Messungen an „Säure-Alkaliketten“ erprobt.

Messungen an versch. Proben und Arten von Blutserum ergaben $H^{\cdot}$-Konzz. von 0,036 bis $0{,}20 \cdot 10^{-7}$ Mol/l. Die Schwankungen rühren von dem zufälligen jeweiligen CO_2-Gehalt her. Durch Einleiten von CO_2 läßt sich der $H^{\cdot}$-Gehalt des Serums leicht auf $1{,}4 \cdot 10^{-7}$, durch Austreiben vermittelst eines Luftstromes leicht auf $0{,}8 \cdot 10^{-9}$ bringen. Venöses und arterielles Kaninchenblut zeigten, mit oder ohne Hirudinzusatz, praktisch den gleichen $H^{\cdot}$-Konz-wert (0,2 bis $0{,}4 \cdot 10^{-7}$ bei 18°); wahrscheinlich verdeckt die Wirkung des O_2 im arteriellen Blute die geringen Differenzen, die eigentlich zu erwarten wären, sich aber bisher der Feststellung entziehen. Die $H^{\cdot}$-Konz. nimmt mit steigender Temp. nur wenig zu, mehr dagegen die OH'-Konz. wegen des Anwachsens der Ionisationskonst. des Wassers. Es wurde auch die Ionenkonz. des Blutserums nach Zusatz bekannter Mengen von Säuren und Basen gemessen und dabei festgestellt, daß das „Puffer“-Vermögen des Blutes gegenüber Säuren größer ist als gegenüber Basen.

Barcroft veröffentlicht eine Reihe sehr gründlicher Studien über das Sauerstoffbindungsvermögen des Hämoglobins. In Gemeinschaft mit Camis (Die Dissoziationskurve von Blut[1]) bestätigte Vf. den älteren Befund von Bohr, daß das O_2-Bindungsvermögen von Hämoglobinlsgg. (ausgedrückt in Prozz. der maximal aufgenommenen O_2-Mengen) durch Ggw. von CO_2 herabgesetzt, und zwar mit steigendem Partialdruck des CO_2 in wachsendem Maße herabgesetzt wird. Der O_2-Diss-druck einer bestimmten Hämoglobin-Oxyhämoglobinlsg. wird also durch Ggw. von CO_2 erhöht. Anderseits wird die Sauerstoffaufnahme durch Ggw. von Salzen, je nach deren Natur und Konz., vermehrt; die von Bohr bestimmte Disskurve (proz. O_2-Sättigung als Funktion des O_2-Druckes) des Hämoglobins ließ sich infolgedessen nur dann reproduzieren, wenn zur Auflsg. der Hämoglobinkristalle destilliertes Wasser verwandt wurde. Die Diss-kurven des Blutes versch. Tierarten erwiesen sich — auch wenn stets für gleichen CO_2-Druck gesorgt wurde — als sehr verschiedenartig. Die Vff. legten sich mit Rücksicht auf ihre Beob-

1) The J. of Physiology 39. 118.

Digitized by Google

achtungen an salzhaltigen Hämoglobinlsgg. die Frage vor, ob diese Spezifität der Diss-kurven nicht vielleicht nur auf der Verschiedenheit des Salzgehaltes der Blutkörperchen der einzelnen Arten beruhe. Um dies zu prüfen, wurden Kristalle ein und desselben Hämoglobinpräparates einmal in einer Lsg. aufgelöst, deren Salzbeimengungen dem Salzgehalt der roten Blutkörperchen des Menschen (nach Schmidt) entsprach, und zweitens in einer Lsg., die den roten Blutkörperchen des Hundes (nach Abderhalden) entsprach. Die Diss-kurven dieser Lsgg. wurden mit den im Typus voneinander sehr versch. Diss-kurven von Menschen- und Hundeblut verglichen.

Dissoziation einer Hämoglobinlösung, Salzbeimengung (K, Na, P_2O_5, Cl, HCO_3) wie in menschlichen Blutkörperchen.

O_2-Druck . . .	16	20	40	73 mm
proz. Sättigung .	33	44	78,5	94

Dissoziation von menschlichem Blut.

O_2-Druck . .	8	13,5	16	41,5	57,5	87 mm
proz. Sättigung	1,5	9,5	33,5	82	88	92

Dissoziation einer Hämoglobinlösung, Salzbeimengung wie in Hundeblutkörperchen.

O_2-Druck . . .	21	32	52	68,5 mm
proz. Sättigung .	23	35,5	73	87,5

Dissoziation von Hundeblut.

O_2-Druck . .	19	36	47,5	58	84	105 mm
proz. Sättigung	19,5	43	65	76,5	88	91

Der CO_2-Druck wurde in allen Fällen auf etwa 40 mm, d. i. gleich dem Alveolardruck gehalten, die Temp. war etwa 37°.

Aus den obigen Messungen (graphische Darst. s. im Original) ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, daß die Eigenart der Diss-kurven versch. Blutarten in der Tat nur durch die Verschiedenheit des Salzgehaltes in den Blutkörperchen bedingt wird und daß man einer künstlichen Hämoglobinlsg. durch entsprechenden Salzzusatz die Diss-eigenschaften beliebiger Blutarten erteilen kann. — Der Einfluß des CO_2 auf das O_2-Bindungsvermögen des Hämoglobins ist von physiologischer Bedeutung für die Regulation des O_2-Bedarfs im Organismus, z. B. bei niederen Luftdrucken auf hohen Erhebungen.

Digitized by Google

In Gemeinschaft mit Roberts[1] sucht Barcroft in einer zweiten Abhandlung gleichen Titels die Frage zu entscheiden, ob die Diss. des Oxyhämoglobins in wäss. Lsg. gemäß der Annahme von Hüfner[2] dem einfachen Schema

$$Hb + O_2 \rightleftarrows HbO_2$$

gehorcht. Mit Rücksicht auf den großen Einfluß, den Salzbeimengungen auf den Kurventyp ausüben, wurden die Unterss. zum Teil an einem möglichst weitgehend durch Dialyse gereinigten Hämoglobinpräparat ausgeführt. Bei Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes würde das obige Diss-Schema bedingen, daß die Diss-kurve eine rechtwinklige Hyperbel ist. Die Kurve des gereinigten Präparates entsprach in der Tat einem derartigen Verlauf sehr gut.

Die Annahme Wo. Ostwalds[3], daß die O_2-Aufnahme des Hämoglobins ein Adsorptionsvorgang sei, findet also danach keine Stütze.

In einer dritten, in Gemeinschaft mit King ausgeführten Unters. (Der Einfluß der Temperatur auf die Dissoziationskurve von Blut[4]) stellte Barcroft durch Versuche an Hämoglobinlsgg. in destilliertem Wasser bei 38° bis 14° fest, daß das O_2-Bindungsvermögen des Hämoglobins mit sinkender Temp. steigt. In Ggw. von 0,9 % KCl ist eine Hämoglobinlsg. bei 15° unter einem Sauerstoffdruck von 8,5 mm praktisch völlig oxydiert. Der Einfluß des CO_2 ist bei niederer Temp. noch weit größer als bei 37°. So beträgt der Sättigungsgrad der erwähnten Hämoglobin-KCl-Lsg. für $p_{O_2} = 8{,}5$ mm in Ggw. von CO_2 von 25 mm nur etwa 45%. Dies ist von biologischer Bedeutung. Bei poikilothermen Tieren dürfte bei niederen Tempp. der Oxydationsgrad des Blutes fast gar nicht vom O_2-Druck, dagegen in hohem Maße vom CO_2-Gehalt abhängig sein. — Die Disskurve von Kaninchen- oder Menschenblut erleidet zwischen 36° und 41° eine erhebliche Verschiebung, deren Bedeutung für den O_2-Verbrauch in den Geweben bei Fieber und Entzündungserscheinungen eingehend erörtert wird.

H. J. Hamburger berichtet über den Durchtritt von Ca-Ionen durch die Blutkörperchen und dessen Bedingungen.[5] Nach älteren Angaben sollen die roten Blutkörperchen kein Calcium enthalten und das gesamte Calcium des Blutes sich im Serum befinden. Dies trifft, wie Vf. zunächst für Rinderblut zeigen konnte,

1) The J. of Physiology **39**. 143.
2) Arch. f. Anat. u. Phys. **1901**. 187.
3) Koll.-Z. **2**. 264 und 294 (1908); vgl. Jahrb. Elch. **15**. 570.
4) The J. of Physiology **39**. 374.
5) Z. physik. Chem. **69**. 663.

Digitized by Google

nicht zu. Der analytische Nachweis des Calciums in den Blutkörperchen bereitet allerdings gewisse Schwierigkeiten. Die Blutkörperchen sind nach den Versuchen des Vf. sowohl zur Abgabe wie zur Aufnahme von $CaCl_2$ befähigt. Es wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daß Zusatz von NaCl zum Blutserum einen Übergang von Ca aus den Serum in die Blutkörperchen bedingt. Zusatz von Rohrzucker hat die gleiche Wirkung. Vergleicht man den Einfluß solcher Mengen von NaCl und Rohrzucker, die eine gleich starke Schrumpfung der Blutkörperchen hervorrufen, so erweist sich die Wirkung des Rohrzuckers auf den Ca-Durchtritt als die stärkere. Vf. schließt aus seinen Beobachtungen, daß die Steigerung des osmotischen Druckes im Innern der Blutkörperchen infolge der Schrumpfung den Durchtritt von Ca veranlaßt, kann jedoch den Grund dieser Erscheinung bisher nicht angeben. Die erhebliche Beschleunigung, welche der Zusatz von $CaCl_2$-Spuren zum Serum nach Hamburger und Hekma der Phagocytenbewegung erteilt, spricht dafür, daß die Calciumbewegung auch für das Leben anderer Zellen Bedeutung hat.

Gudzent hat eine Reihe von Unterss. über die Harnsäure ausgeführt. Im vorliegenden Zusammenhang bietet vornehmlich eine Abhandlung über das physikalisch-chemische Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze im Blut[1] Interesse. Aus den Affinitätskonstt. der Kohlensäure und der Harnsäure ist zu schließen, daß die Harnsäure nicht als solche, sondern nur als Mononatriumurat im Blut zugegen sein kann. In der Tat zeigten Auflsg-versuche an Harnsäure mit künstlichem Blutserum, daß dabei die Kohlensäure zum größten Teil von der Harnsäure verdrängt wird. Wie Vf. bereits früher[2] festgestellt hat, bestehen in Wasser zwei isomere Formen des Natriumurats, von denen die sich zuerst bildende (*a*) löslicher ist als die zweite (*b*) und sich daher in letztere allmählich umwandelt. Auch im künstlichen Serum geht die *a*-Form in die *b*-Form über. An der Hand älterer Unterss. von Magnus-Levy, Klemperer, Brugsch und Schittenhelm legt Vf. dar, daß im Gichtikerblut vielfach der Lsl-wert der stabilen Form überschritten ist. Damit ist eine mögliche Erklärung für das Ausfallen von Urat in den Geweben gegeben.

Fermente und Enzyme. — Van't Hoff (Über synthetische Fermentwirkung[3]) sucht einen Einblick in die Enzymwirkungen zu erlangen. Es ist bekannt, daß chem. Gleichgewichte durch Enzym-

1) Z. physiol. Chem. **63**. 455.
2) Vgl. Z. physik. Chem. **54**. (1908); **60**. (1909).
3) Sitzungsber. der Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. **1909**. 1065.

Digitized by Google

wirkungen verschoben werden können. Immerhin kann man annehmen, daß derartige Verschiebungen des Gleichgewichtszustandes nur geringe sein werden, da kein Grund dafür vorliegt, bei den Enzymen als eiweißartigen Stoffen kräftige Affinitäten zu erwarten. Die vorliegende Untersuchung soll zunächst einen Weg weisen, um das Gleichgewicht biologisch interessanter Rkk., z. B. der Ätherifikation und der Fettbildung, bei Abwesenheit von Enzymen zu ermitteln, was auf unmittelbarem Wege meist nicht möglich ist. Man kann aus der Tatsache, daß hydrolytische enzymatische Vorgänge, wie die Eiweiß-, Fett- und Glukosidspaltung, nur von einer fast verschwindenden Wärmetönung begleitet sind, in Analogie zu den Verhältnissen bei der gegenseitigen Umwandlung optischer Antipoden folgern, daß zwischen den Komponenten der Rk., z. B.

$$\text{Ester} + H_2O\ (\text{Eis}) \rightleftarrows \text{Alkohol} + \text{Säure}$$

im festen Zustande Gleichgewicht besteht und im flüssigen oder dampfförmigen Zustande Gleichheit der Molenprodukte

$$(\text{Ester})\,(\text{Wasser}) = (\text{Alkohol})\,(\text{Säure})$$

herrscht, die Gleichgewichtskonst. also den Wert eins (bei nur angenäherter Thermoneutralität etwa eins) besitzt.

Zur Prüfung dieser Folgerungen wurde das System Wasser, Phenol, Benzoesäure, Phenylbenzoat untersucht und die Zuss. der kryohydratischen Lsgg. ermittelt, welche an den vier festen Stoffen Eis, Phenol, Benzoesäure, Phenylbenzoat gesättigt sind. Die Zus. der zugehörigen Gasphase wurde auf Grund der Regel von Trouton und der Regel der übereinstimmenden Zustände angenähert berechnet. Die obigen theoretischen Folgerungen wurden dabei annähernd bestätigt.

Engler und Herzog (Zur chemischen Erkenntnis biologischer Oxydationsreaktionen[1]) legen dar, daß die erste Phase der biologischen Wirkung des Sauerstoffs als Autoxydation (Bildung von Moloxyden) aufzufassen ist und sich als solche dem allgemein für Autoxydationserscheinungen gültigen Schema fügt. Die weiteren Oxydationsvorgänge, die Übertragung des Sauerstoffs von den Peroxyden auf die Akzeptoren sind bisher nicht in annähernd ähnlich weitgehender Weise zu klassifizieren. Es ist eine wichtige Aufgabe, die autoxydablen Stoffe, deren Peroxyde die physiologischen Oxydationen durchführen, zu erforschen; sie dürften den bekannten Oxydasen anzugliedern sein, doch wäre es verfrüht, sie unter die Fer-

1) Z. physiol. Chem. 59. 327.

Digitized by Google

mente einzureihen. Auf die eingehenden theoretischen Erörterungen der Vff. kann hier nur verwiesen werden.

Signe und Sigval Schmidt-Nielsen beschäftigen sich in zwei Abhandlungen mit der „Schüttelinaktivierung" des Labs[1]. Die milchkoagulierende Wirkung aus Kalbsmagen gewonnener Lablsgg. wird bereits durch wenige Minuten währendes Schütteln fast ganz aufgehoben. Durch Temp-erhöhung wird der inaktivierende Einfluß des Schüttelns gesteigert, durch Anwesenheit von Elektrolyten hingegen, namentlich durch geringe Mengen von Säuren, stark herabgesetzt oder sogar verhindert. Salzsäure hemmt die Inaktivierung besonders stark, Milchsäure, Oxalsäure und Weinsäure in geringerem, etwa gleichem Maße. Essigsäure hat die geringste Wirkung. Schwefelsäure übt merkwürdigerweise bei niederen Konzz. die gleiche Wirkung wie Oxalsäure usw. aus, bleibt aber bei höheren Konzz. hinter diesen zurück. Die Konz. der $H^{\cdot}$-Ionen scheint danach bei der Hemmung der Inaktivierung keine bestimmende Rolle zu spielen.

Leonor Michaelis bestätigt durch Überführungsversuche (Elektrische Überführung von Fermenten I, II, III[2]) seine früheren[3], nach der Adsorptionsmethode gewonnenen Ergebnisse bezüglich des Ladungsvorzeichens einiger Enzyme. Die Versuche des Vf. zeichnen sich vor älteren Versuchen ähnlicher Art dadurch aus, daß durch besondere Vorkehrungen, insbesondere durch Anwendung unpolarisierbarer Elektroden (Zn in $ZnSO_4$-Lsg., als Anode auch Ag in NaCl- oder HCl-Lsg.) die Azidität oder Alkalität des Mediums, in dem sich das Ferment befand, während des Versuches genau konstant gehalten wurde. Invertin (I. Abhandlung) wandert in rein wäss. oder essigsaurer Lsg. zur Anode, ist also eine ausgesprochene Säure. Trypsin (II. Abhandlung) verhält sich ausgesprochen amphoter. In rein wäss. oder alkalischer Lsg. wandert es zur Anode, in essigsaurer Lsg. zur Kathode; der Umkehrpunkt liegt im sauren Gebiet. Auch die Malzdiastase (III. Abhandlung) ist amphoter; sie ist aber stärker pos. als Trypsin, da sie bereits in neutraler Lsg. kathodisch wandert. Pepsin (II. u. III. Abhandlung) wandert in HCl von der Konz.

0	anodisch,
$^1/_{400}$ n	anodisch und kathodisch,
$^1/_{200}$ n	„ „ „
$^1/_{50}$ n	kathodisch,
$^1/_{40}$ n	„

1) Z. physiol. Chem. **60**. 426 und Z. physik. Chem. **69**. 547.
2) Biochem. Z. **16**. 81 (I); **16**. 486 (II) und **17**. 231 (III).
3) Jahrb. Elch. **15**. 572 (1908).

Digitized by Google

Da es bekanntlich beim Pepsin einer sehr merklich sauren Rk. bedarf, um seine proteolytische Wirksamkeit zu entfalten, so liegt es nahe, diese nur dem kathodisch wandernden Pepsin zuzuschreiben. Da anderseits die Labwirkung des Pepsins nur in neutraler Lsg. stattfindet, so ist die Hypothese nicht unberechtigt, daß die Labwirkung dem anodisch wandernden Pepsin zukommt.

V. Henri[1] erinnert an seine in Gemeinschaft mit Frl. Cernovodeanu[2] ausgeführten Ferment-Überführungsversuche. In Gemeinschaft mit Bierry und Schaeffer hat Vf. die elektrische Wanderung der Amylase des Pankreassaftes vom Hunde, der Amylase aus Malz, der Amylase aus dem Magensaft von Helix pomatia, der Amylase aus Taka, des Hefeinvertins, des Invertins von Helix pomatia, des Emulsins aus Mandeln, des Emulsins und der Laktase von Helix pomatia, des Labs und der Leberkatalase untersucht. Außer der Pankreasamylase wanderten alle Fermente zur Anode. Gegenüber Michaelis bemerkt Vf., daß es für die Erlangung sicherer Ergebnisse wichtig ist, nur dialysierte Fermente der Überführung zu unterwerfen, eine Forderung, die bei den späteren Unterss. von Michaelis (II u. III) auch berücksichtigt ist, indessen für die Unterszwecke des letzteren Autors nur bei amphoteren Stoffen von Bedeutung war.[3]

Michaelis hat seine Methodik der Überführungsversuche auch zur Feststellung der elektrischen Ladung des Serumalbumins[4] angewandt Dialysiertes Pferdeserumalbumin wandert in rein wäss. Lsg. bei gut erhaltener neutraler Rk. entgegen älteren Befunden von Pauli stets eindeutig anodisch, in $^1/_{100}$ Vol-Proz. Essigsäurelsg. dagegen bereits rein kathodisch. Der isoelektrische Punkt wurde für das Albumin in einer etwa $^1/_{800}$ proz. Natriumphosphatlsg. vom H'-Gehalt $1 \cdot 10^{-6}$ Mol/l ziemlich genau getroffen. Das Eiweiß steht unter dem Einfluß des elektrischen Stromes in einer solchen Lsg. nicht still, sondern wandert nach beiden Seiten, indem sowohl pos. wie neg. Teilchen vorhanden sind. Vf. kennzeichnet den isoelektrischen Punkt durch Angabe der „relativen Azidität" der Lsgg., d. i. des Verhältnisses [H']/[OH']. Nach den bisherigen Unterss. ergaben sich für einige Fermente und Albumine folgende isoelektrische Punkte:

---

1) Biochem. Z. **16**. 473.
2) Soc. de Biol. **1907**. 669.
3) Michaelis, Biochem. Z. **16** 475.
4) Biochem. Z. **19**. 181.

Digitized by Google

	rel. Azidität
Malz-Amylase	10^0
Serumalbumin	10^2 bis 10^3
Trypsin	10^5 bis 10^8
Pepsin	10^{10}
Hefe-Invertase . . .	sehr groß; amphotere Natur noch nicht erwiesen.

In enger Beziehung zu den obigen Unterss. von Michaelis stehen ganz unabhängig von ihnen entstandene Überlegungen Jaques Loebs über die elektrolytische Dissoziation und physiologische Wirksamkeit von Pepsin und Trypsin.[1] Die Wirkungen von Pepsin in saurer, von Trypsin in alkalischer Lsg. finden eine Erklärung, wenn man annimmt, daß ersteres eine schwache Base, letzteres eine schwache Säure ist, die durch Ggw. von starker Säure bzw. Alkali in Salze übergeführt werden, und daß nicht die undiss. Moleküle, sondern die Kationen bzw. Anionen des Fermentmoleküls die enzymatische Wirkung entfalten. Da nach sonstigen Erfahrungen die Salze schwacher Basen und Säuren stärker ionisiert sind als die Basen und Säuren selbst, tritt beim Zusatz von Säure zum Pepsin oder von Alkali zum Trypsin eine Vermehrung der Ferment-Ionen und damit nach den erwähnten Voraussetzungen eine Steigerung der Fermentwirkung ein. Diese Theorie der Enzymwirkung steht in Analogie zu den Anschauungen von Stieglitz über die Säurekatalyse der Esterverseifung. Sie erfährt durch die Überführungsversuche von Michaelis eine gewisse Bestätigung, nach denen das Pepsin nur dann proteolytisch wirksam ist, wenn es im elektrischen Strome zur Kathode wandert.

E. Baur berichtet über Fettspaltung mit Pankreas.[2] Schweine- oder Rinderpankreas können zur technischen Spaltung von Fetten als frischer Organbrei oder als Trockenpräparate (nach Anreiben mit Wasser) Anwendung finden. Wichtig ist, daß man während der Verseifung langsam Sodalsg. zutropfen läßt, derart, daß die $H^{\cdot}$-Ionenkonz. stets zwischen den Grenzen 10^{-6} und 10^{-8} Mol/l bleibt, die Rk-masse also *p*-Nitrophenol noch nicht entfärbt und Phenolphtalein noch nicht rötet. Unter passenden Versuchsbedingungen sind nach 5 Stunden 60 bis 80 % des Fettes gespalten; nach 1 bis 4 Tagen ist die Spaltung quantitativ. Das Verfahren ist an Cocos-, Baumwollsamen-, Mais-, Palmöl und Rindstalg erprobt worden und

1) Biochem. Z. **19**. 534.
2) Z. angew. Chem. **27**. 97 und 305; Seifensieder-Ztg. **36**. 150 u. 179.

Digitized by Google

dürfte sich nach Ansicht des Vf. für die Seifen- und Stearinfabrikation eignen.

Kinetik der Enzyme. — Sörensen veröffentlicht mehrere, in methodischer Beziehung vorbildliche Unterss. über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen (Enzymstudien II[1]). Die genaue Definition und Konstanthaltung der H'-Ionenkonz. im Rk-medium ist bei den meisten bisherigen Enzymunterss. außer acht gelassen worden. Es hat sich jedoch ergeben, daß die Gschw. enzymatischer Vorgänge in hohem Maße von der Azidität der Lsg. abhängt. Vf. hat sich daher der dankenswerten Aufgabe unterzogen, eine Reihe von Puffermischungen ausfindig zu machen, deren Bestandteile sämtlich leicht erhältliche, wohldefinierte, analysenreine Stoffe sind, und die das gesamte Aziditätsgebiet von $[H'] = 10^{-1}$ bis $[H'] = 10^{-13}$ (d. i. $[OH'] = 10^{-1}$) Mol/l in beliebig feiner Abstufung umfassen. Zur Herst. beliebiger Puffergemische in dem genannten Gebiete genügen die folgenden Lsgg.:

1. . . . . 0,1 n HCl,
2. . . . . 0,1 n NaOH,
3. . . . . 0,1 n Glykokoll + 0,1 n NaCl,
4. . . . . $^1/_{15}$ molar KH_2PO_4,
5. . . . . $^1/_{15}$ molar Na_2HPO_4,
6. . . . . 0,1 mol. Zitronens. + 0,2 n NaOH,
7. . . . . 0,2 mol. H_3BO_3 + 0,1 n NaOH.

Die Mischungen von 1 und 3 umfassen das Gebiet $[H'] = 10^{-1}$ bis $10^{-3,5}$
„ „ „ 1 „ 6 „ „ „ „ $= 10^{-1}$ „ 10^{-5}
„ „ „ 4 „ 5 „ „ „ „ $= 10^{-4,5}$ „ 10^{-8}
„ „ „ 6 „ 2 „ „ „ „ $= 10^{-5}$ „ $10^{-6,8}$
„ „ „ 1 „ 7 „ „ „ „ $= 10^{-7,6}$ „ $10^{-9,2}$
„ „ „ 3 „ 2 „ „ „ „ $= 10^{-8,2}$ „ 10^{-13}
„ „ „ 7 „ 2 „ „ „ „ $= 10^{-9,2}$ „ $10^{-11,2}$.

Für eine große Reihe derartiger Gemische wurde die H'-Ionenkonz. durch Wasserstoffkettenmessung ermittelt und auf Grund der Messungsergebnisse für jede der 7 Mischungsreihen eine Kurve gezeichnet, welche die Beziehung zwischen dem Exponenten der H'-Ionenkonz. (Sörensen nennt den pos. genommenen Wert „Wasserstoffionenexponenten") und dem Mischungsverhältnis veranschaulicht. Mit Hilfe einer der Abhandlung beigegebenen Kurventafel, in der die erwähnten Kurven zusammengestellt sind, ist es also möglich,

1) Biochem. Z. **21**. 131 u. 201; C. r. du Lab. de Carlsberg **8**. 1.

Digitized by Google

innerhalb eines weiten Konz-bereiches Puffergemische beliebiger Azidität zu ermitteln.[1]

Mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten von Gaskettenmessungen wurde ein einfaches koloriskopisches Verfahren zur Bestimmung von H·-Ionenkonz. ausgearbeitet. Die zu untersuchende Lsg. wird mit einem geeigneten Indikator angefärbt, in dessen Umschlagsgebiet die H·-Konz. der betreffenden Lsg. liegt, und die auftretende Färbung mit derjenigen einer Reihe von Puffermischungen bekannter Azidität verglichen. Auf diese Weise gelingt es rasch, die gesuchte H·-Konz. in sehr enge Grenzen (einige Hundertstel des Wasserstoffionenexponenten) einzuschließen. Da die Eichung der Standard-Puffergemische elektrometrisch erfolgte, so sind die koloriskopischen Bestimmungen mittelbar auf elektrische gegründet.

Die Beeinflussung der Indikatorfärbungen durch Salze, namentlich aber auch durch Proteinstoffe sowie deren Abbauprodukte und die dadurch bedingten Fehler der koloriskopischen Methode wurden einer eingehenden Unters. unterzogen. Die Prüfung einer sehr großen Zahl von Indikatoren führte zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß nur eine verhältnismäßig kleine Zahl von Farbstoffen für die Zwecke der Azidimetrie brauchbar ist und daß auch diese nur mit gewissen Einschränkungen und mit einiger Kritik angewandt werden dürfen. Die folgende Tabelle umfaßt die zur Anwendung empfohlenen Indikatoren und ihre Umschlagsgebiete (s. S. 528).

Vf. empfiehlt jedoch in allen zweifelhaften Fällen, z. B. bei der koloriskopischen Messung von Lsgg., deren Wirkung dem betreffenden Indikator gegenüber unbekannt ist, auf die elektrometrische Messung zurückzugreifen.

Um die Bedeutung der H·-Ionenkonz. für die Enzymwirkungen darzulegen, wurden die Invertin-, die Katalase- und die Pepsinspaltung untersucht. Dabei dienten einige der oben erwähnten Puffergemische als Lsg-mittel; die H·-Konzz. behielten dadurch während der Spaltungen wohldefinierte Werte. Als vergleichender Maßstab der Enzymwirkungen diente der nach einer bestimmten Zeit umgesetzte Anteil des Substrates. Die Kurven, welche die Wirkungen der Enzyme als Funktion des Wasserstoffionenexponenten darstellen, zeigen sämtlich ein Gebiet ziemlich steilen Anstiegs und ein solches steilen Abstiegs; dazwischen liegt ein flaches Maximum. Die optimale Wasserstoffionenkonz. der Invertinspaltung erwies sich bei sonst

1) Über eine Nachprüfung und geringe Veränderung der Phosphatkurve s. Sörensen, Biochem. Z. 22. 352.

Digitized by Google

Farbstoff	Umschlagsgebiet Wasserstoffionenexponent
Methylviolett	0,1 bis 3,2
Mauvein	0,1 „ 2,9
Benzolazodiphenylamin	1,2 „ 2,1
p-Benzolsulfonsäureazodiphenylamin	1,4 „ 2,6
m-Benzolsulfonsäureazodiphenylamin	1,2 „ 2,3
Benzolazobenzylanilin	2,3 „ 3,3
p-Benzolsulfonsäureazobenzylanilin	1,9 „ 3,3
p-Benzolsulfonsäureazometachlordiäthylanilin	2,6 „ 4,0
Benzolazodimethylanilin	2,9 „ 4,0
p-Benzolsulfonsäureazodimethylanilin	3,1 „ 4,4
Benzolazo-α-Naphthylamin	3,7 „ 5,0
p-Benzolsulfonsäureazo-α-Naphthylamin	3,5 „ 5,7
p-Nitrophenol	5,0 „ 7,0
Neutralrot	6,8 „ 8,0
Rosolsäure	6,9 „ 8,0
p-Benzolsulfonsäureazo-α-Naphthol	7,6 „ 8,9
Phenolphthalein	8,3 „ 10,0
Thymolphthalein	9,3 „ 10,5
p-Nitrobenzolazosalicylsäure	10,1 „ 12,1
p-Benzolsulfonsäureazoresorcin	11,1 „ 12,7

gleichen Versuchsbedingungen (Temp., Zeitdauer) als fast unabhängig von der Art und Menge des Invertins und des benutzten Säuerungsmittels (H_2SO_4, Phosphatgemische oder Citratgemische). Die Versuchstemp. war 52,5°; die optimal invertierenden Lsgg. hatten, bei 18° gemessen, eine $H^{\cdot}$-Konz. von $10^{-4,4}$ bis $10^{-4,6}$ Mol/l. Mit wachsender Versuchsdauer verschiebt sich der Optimalpunkt ein wenig nach der alkalischen Seite. Die optimale $H^{\cdot}$-Konz. für die Katalasespaltung bei 0° liegt sehr nahe dem Neutralpunkte, scheint aber mit zunehmender Versuchsdauer ein wenig gegen die saure Seite hin verschoben zu werden. Das Optimum der Pepsinspaltung bei 37° verschiebt sich deutlich mit wachsender Versuchszeit nach der sauren Seite; bei kurzen Versuchszeiten ergaben sich optimale $H^{\cdot}$-Konzz. von etwas mehr als 10^{-2} Mol/l.

Auch Michaelis und Rona haben zur Prüfung der kolorimetrischen $H^{\cdot}$-Bestimmungsmethode den Einfluß der Neutralsalze auf die Indikatoren[1] zum Gegenstand einer Unters. gemacht. Nach ihren Befunden wird durch Salzzusatz der Farbton von Methylviolett, Tropäolin, Methylorange, Alizarinrot, Phenolphthalein, Para-

1) Biochem. Z. 23. 61.

Digitized by Google

nitrophenol scheinbar nach der sauren Seite, der von Kongorot, Rosolsäure, Trinitrobenzol scheinbar nach der alkalischen Seite verschoben. Der Salzeffekt ist bei den physiologisch in Betracht kommenden Konzz. (etwa $^1/_8$ n) im allgemeinen sehr unbedeutend und kann meist vernachlässigt werden. Nur bei Methylviolett und besonders bei Kongorot und beim Neutralrot ergeben sich beachtenswerte Verschiebungen.

Ein weiteres Beispiel für die Abhängigkeit der Enzymwirkungen von der Azidität des Mediums bildet auch die Hydrolyse des Salicins durch das Enzym Emulsin[1], über welche Hudson und Paine berichten. Die Spaltung des Salicins in Glukose und Salicylalkohol durch Emulsin vollzieht sich nur in annähernd neutraler Lsg.; in Lsgg., die alkalischer als etwa 0,0025 n NaOH oder saurer als etwa 0,0125 n HCl sind, bleibt die Emulsinwirkung bei 35° praktisch völlig aus; im dazwischenliegenden Aziditätsgebiet steigt sie zu einem Maximum. — Die Angabe Henrys[2], daß die Hydrolyse des Salicins durch Emulsin nicht nach der Gleichung einer monomol. Rk. verlaufe, ist irrtümlich und beruht auf falscher Interpretation seiner polarimetrischen Messungen. Bei der Emulsinspaltung des Salicins entsteht β-Glukose von der spez. Drehung 20°, die sich erst allmählich in die gewöhnliche Glukose umwandelt, und nicht, wie Henry annimmt, sofort die letztere. Versuche der Vff. bei 0° und bei 30° ergaben scharfen Anschluß der Umsetzung an die kinetische Gleichung 1. Ordnung, wenn in den Lsgg. vor der polarimetrischen Messung die Hydrolyse durch Zusatz eines Tropfens Sodalsg. gestoppt und für rasche Beseitigung der Mutarotation gesorgt wurde.

A. E. Taylor (Über die Inversion von Rohrzucker und Maltose durch Fermente[3]) bestätigt auf Grund eigner Versuche den Befund Hudsons[4], daß die Wirkung des Invertins auf Rohrzucker der Gleichung monomol. Rkk. folgt. Das gleiche gilt für die Spaltung der Maltose durch Maltase (aus Taka-Diastase) und der Stärke durch Speicheldiastase. Innerhalb jeder Versuchsreihe ergaben sich gut übereinstimmende Werte der Gschw-konstt. Indessen wachsen die Werte für die Konstt. bei den drei Fermentrkk. mit sinkender Anfangskonz. des Substrates erheblich an. Ähnliches ist auch bei anderen katalytischen Vorgängen, z. B. bei der Rohrzucker-

1) J. Am. Chem. Soc. **31**. 1242.
2) Lois générales de l'action des diastases, p. 102.
3) The J. of Biological Chemistry **5**. 405.
4) J. Am. Chem. Soc. **39**. 1160; Jahrb. Elch. **15**. 573 (1908).

Digitized by Google

inversion durch Säuren, beobachtet worden, wenn auch nicht in so ausgeprägtem Maße. — Die Befunde des Vf. über die Maltosespaltung stehen nicht im Einklang mit den Messungen von Mlle. Piloche[1], die einen verwickelteren Rk-verlauf gefunden hat.

Quinan hat versucht, die kritische Hydroxylionenkonzentration bei der diastatischen Hydrolyse[2] zu ermitteln. Stärkelsgg. wurden bei Ggw. wechselnder kleiner Mengen von Sodalsg. oder Natronlauge der Verzuckerung durch Taka-Diastase, Speichel oder Schweinepankreas bei 36° unterworfen und die Konzz. des alkalischen Zusatzes ermittelt, bei denen die diastatischen Wirkungen eben noch nicht gehemmt wurden. Da Vf. nichts über den Ausschluß der Kohlensäure bei seinen Versuchen berichtet, diese aber von hohem Einfluß auf die Alkalität seiner Versuchslsgg. gewesen sein muß, bieten die Absolutwerte seiner Konz-angaben kein Interesse. Immerhin geht aus der Unters. deutlich hervor, daß das Ptyalin des menschlichen Speichels durch Alkali in seiner Wirkung viel empfindlicher beeinflußt wird als die beiden anderen untersuchten Diastasen.

Methodisches. — S. Schryver und R. Lessing schlagen eine physikochemische Methode zum Vergleich der antiseptischen Wirkung von Desinfektionsmitteln[3] vor. Infiziert man Gelatine-Peptongemische oder Mischungen von Natriumcaseinogenat und Pepton mit Fäces, so tritt eine Zunahme des elektrolytischen Leitv. ein, die dem chem. Abbau parallel geht. Aus der Verzögerung oder Unterdrückung der Leitf-zunahme bei Anwesenheit von versch. Desinfektionsmitteln in wechselnder Konz. soll sich ihre Wirkung leicht vergleichend beurteilen lassen. Ob diese jedenfalls recht handliche Methode sich in der Praxis bewährt hat und zu sicheren Schlüssen führt, ist aus den vorläufigen Mitteilungen der Vff. nicht zu ersehen.

1) J. chim.-phys. **6**. 229 (1908); Jahrb. Elch. **15**. 574 f.
2) The J. of Biological Chemistry **6**. 53.
3) J. Soc. Chem. Ind. **28**. 60.

Digitized by Google

Digitized by Google

89031597354

b89031597354a

Digitized by Google

Digitized by Google

b89031597354
b89031597354a

Digitized by Google